

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

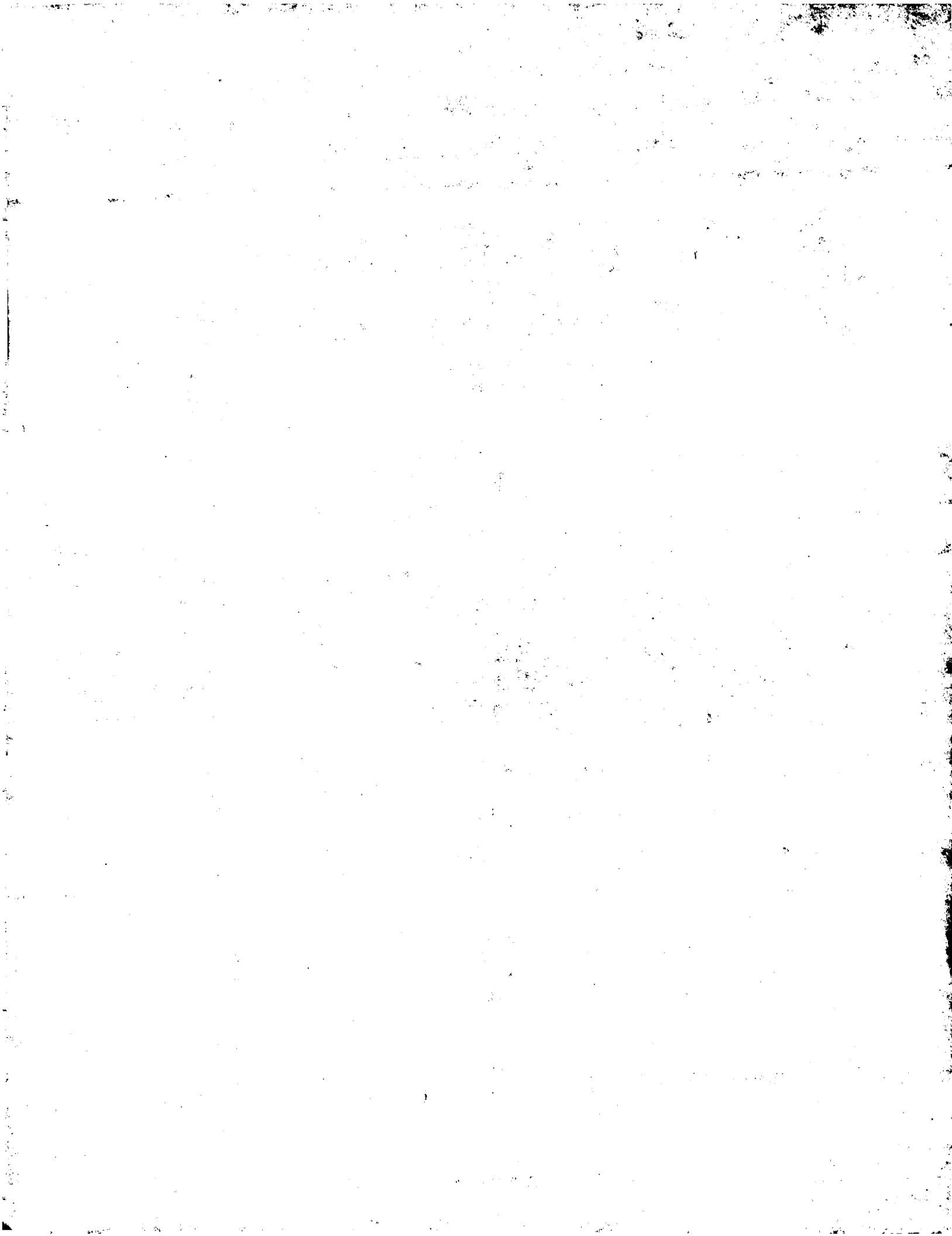
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.





(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 508 126 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 92104044.0

(51) Int. Cl. 5: C07D 231/32, A01N 43/56,
C07D 487/04, C07D 487/08,
C07C 59/88, C07C 57/34

(33) Priorität: 21.03.91 DE 4109208

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
14.10.92 Patentblatt 92/42

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL

(71) Anmelder: BAYER AG

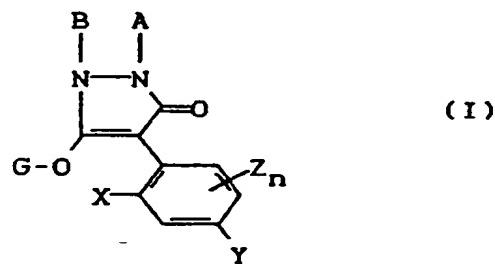
W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: Krüger, Bernd-Wieland, Dr.
Unterboschbach 19
W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)
Erfinder: Fischer, Reiner, Dr.
Nelly-Sachs-Strasse 23
W-4019 Monheim 2(DE)
Erfinder: Bertram, Heinz-Jürgen, Dr.
Schneckenbergstrasse 18
W-3450 Holzminden(DE)
Erfinder: Bretschneider, Thomas, Dr.
Scheerengasse 7-9
W-5200 Siegburg(DE)
Erfinder: Böhm, Stefan, Dr.
Carl-Leverkus-Strasse 30

W-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: Krebs, Andreas, Dr.
Am Gartenfeld 70
W-5068 Odenthal-Holz(DE)
Erfinder: Schenke, Thomas, Dr.
Mühlenstrasse 113
W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)
Erfinder: Santel, Hans-Joachim, Dr.
Grünstrasse 9a
W-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: Lürssen, Klaus, Dr.
August-Kierspel-Strasse 145
W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)
Erfinder: Schmidt, Robert R., Dr.
Im Waldwinkel 110
W-5060 Bergisch Gladbach 2(DE)
Erfinder: Erdelen, Christoph, Dr.
Unterbüscherhof 22
W-5653 Leichlingen 3(DE)
Erfinder: Wachendorff-Neumann, Ulrike, Dr.
Kriescherstrasse 81
W-4019 Monheim(DE)
Erfinder: Stendel, Wilhelm, Dr.
In den Birken 55
W-5600 Wuppertal 1(DE)

(54) 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin Derivate.

(57) Es werden neue 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate dar Formel (I)

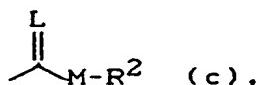
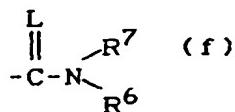
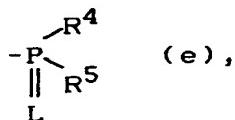


EP 0 508 126 A1

bereitgestellt,

in welcher

- A und B gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl stehen oder gemeinsam für den bivalenten Rest eines gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls substituierten mono-, bi-, tri-oder polycyclischen Systems stehen,
- X für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,
- Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy oder Halogenalkyl steht,
- Z für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,
- n für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,
- G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen
-CO-R¹ (b),

-SO₂-R³ (d),

oder E (g)

steht,

in welchen

- E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L und M für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,

und R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die im Anmeldungstext angegebene Bedeutung besitzen.

Die neuen 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I) besitzen eine besonders ausgeprägte Wirksamkeit gegenüber tierischen Schädlingen insbesondere gegen Insekten und Spinnentieren, sowie gegen Unkräuter.

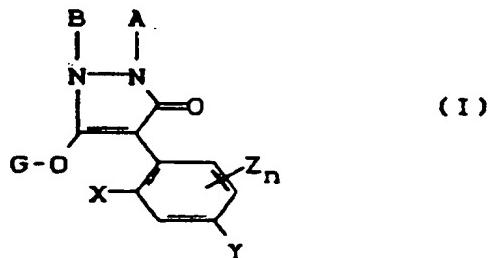
EP 0 508 126 A1

Die Erfindung betrifft neue polycyclische 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate, mehrere Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Insektizide, Akarizide und Herbizide.

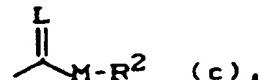
Aus der Literatur sind bestimmte 3H-Pyrazol-3-on-Derivate, wie beispielsweise 1,2-Diethyl-1,2-dihydro-5-hydroxy-4-phenyl-3H-pyrazol-3-on oder {[5-Oxo-1,2-diphenyl-4-(p-sulfophenyl)-3-pyrazolin-3-yl]-oxy}-dinitrumsalz oder p-(3-Hydroxy-5-oxo-1,2-diphenyl-3-pyrazolin-4-yl)-benzolsulfonsäure bekannt (vgl. J. Heterocycl. Chem., 25(5), 1301-1305, 1988 oder J. Heterocycl. Chem., 25 (5), 1307-1310, 1988 oder Zh. Obshch. Khim., 34(7), 2397-2402, 1964). Eine biologische Wirkung dieser Verbindungen wird aber nicht beschrieben.

Weiterhin ist bekannt, daß das Trinatriumsalz der 4, 4', 4''-(5-Hydroxy-3-oxo-1H-pyrazol-1,2,4(3H)-triy)-tris-benzolsulfonsäure pharmakologische Eigenschaften besitzt (vgl. Farmakol. Toksikol. (Moscow), 39(2), 180-186, 1976). Seine Verwendung im Pflanzenschutz ist aber nicht bekannt.

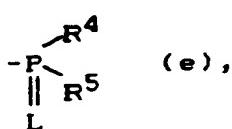
Es wurden nun neue 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I)



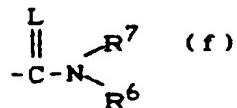
- 25 in welcher
A und B gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylothioalkyl, Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl stehen oder
- 30 A und B gemeinsam für den bivalenten Rest eines gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls substituierten mono-, bi-, tri-oder polycyclischen Systems stehen,
- X für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,
- Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy oder Halogenalkyl steht,
- Z für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,
- n für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,
- 35 G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen -CO-R¹ (b),



-SO₂-R³ (d),



50



oder E (g) steht,

	E	in welchen für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
	L und M	für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,
5	R ¹	für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen sein kann, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, substituiertes Hetaryl, substituiertes Phenoxyalkyl oder substituiertes Hetaryloxyalkyl steht und
10	R ²	für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
10	R ³ , R ⁴ und R ⁵	unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Kikoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Alkinylthio, Cycloalkylthio und für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
15	R ⁶ und R ⁷	unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen, oder
20	R ⁶ und R ⁷	zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen Alkylenrest stehen.

20 Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G der allgemeinen Formel (I) ergeben sich folgende hauptsächlichen Strukturen (Ia) bis (Ig):

25

30

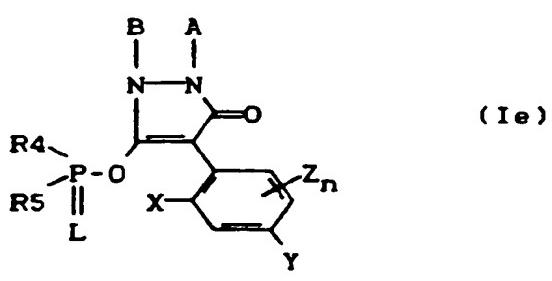
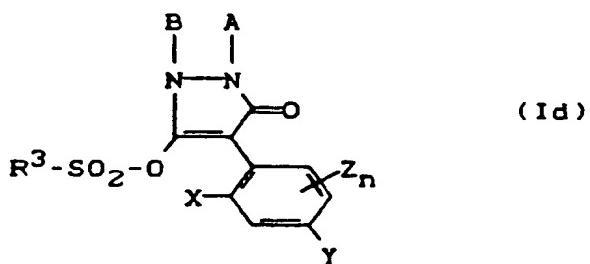
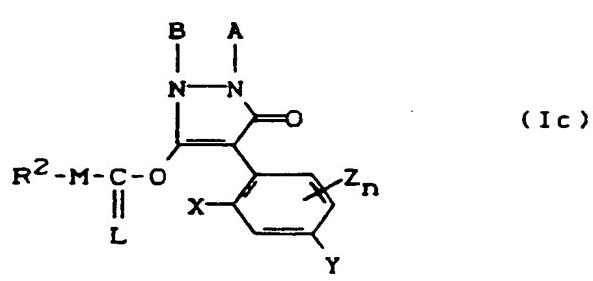
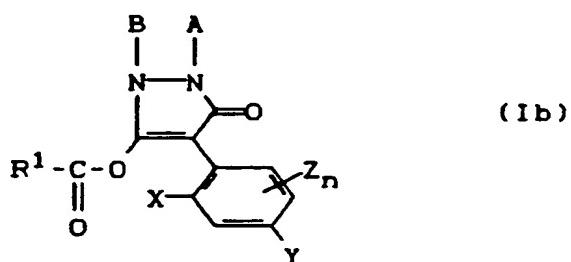
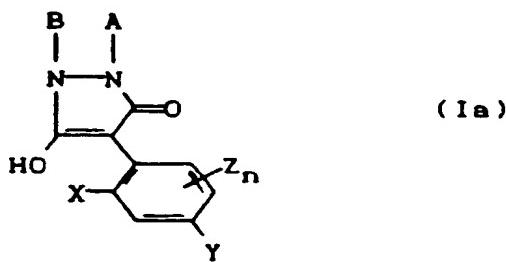
35

40

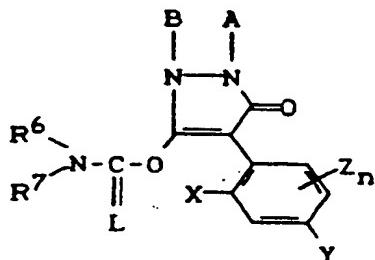
45

50

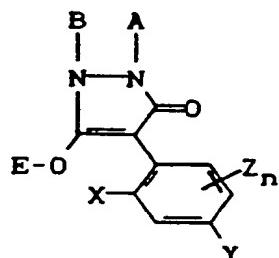
55



(I f)



(I g)



worin

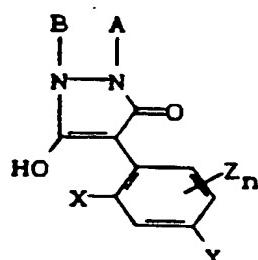
A, B, E, L, M, X, Y, Z_n, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

25 Aufgrund eines oder mehrerer Chiralitätszentren, fallen die Verbindungen der Formel (Ia) - (Ig) im allgemeinen als Stereoisomerengemisch an. Sie können sowohl in Form ihrer Diastereomerengemische als auch als reine Diastereomere oder Enantiomere verwendet werden.

Weiterhin wurde gefunden, daß man die neuen 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I) nach einem der im folgenden beschriebenen Verfahren erhält.

30 (A) Man erhält 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazoline der Formel (Ia)

(I a)



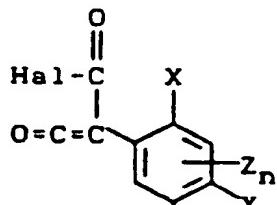
in welcher

45 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

wenn man

(α) Halogencarbonylketene der Formel (II)

(II)

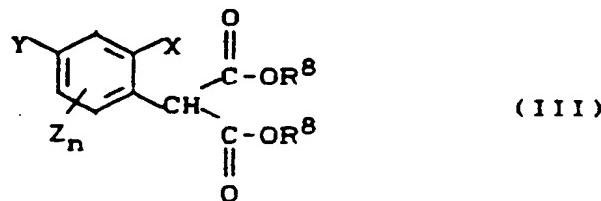


in welcher

X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben

und
Halogen, insbesondere Chlor oder Brom steht,
oder
(β) Malonsäurederivate der Formel (III)

5



15 in welcher
X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
und
R^8 für Alkyl steht,
mit Hydrazinen der Formel (IV)

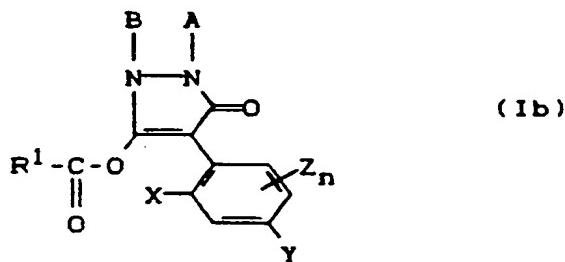
20

A-NH-NH-B (IV)

25

in welcher
A und B die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base
umsetzt;
oder
(B) man erhält Verbindungen der Formel (Ib)

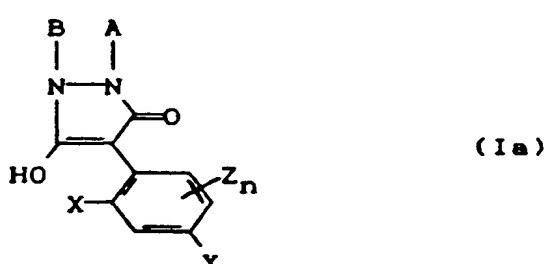
30



35

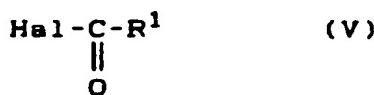
40 in welcher
A, B, X, Y, Z, R^1 und n die oben angegebene Bedeutung haben,
wenn man Verbindungen der Formel (Ia),

45



50

55 in welcher
A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
α) mit Säurehalogeniden der allgemeinen Formel (V)



5

in welcher

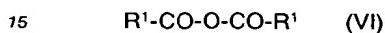
R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

oder

β) mit Carbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel (VI)



in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

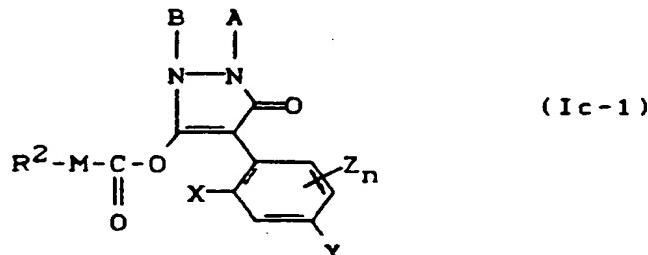
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels,

umsetzt;

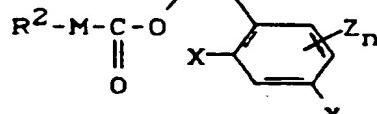
oder

(C) man erhält Verbindungen der Formel (Ic-1)

25



30



35

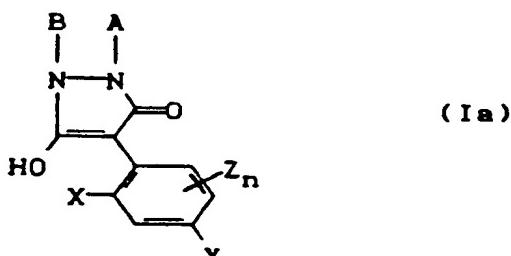
in welcher

A, B, X, Y, Z, R² und n die oben angegebene Bedeutung haben,
und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

40 wenn man Verbindungen der Formel (Ia)

45



50

in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

55 mit Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäureethiolester der allgemeinen Formel (VII)

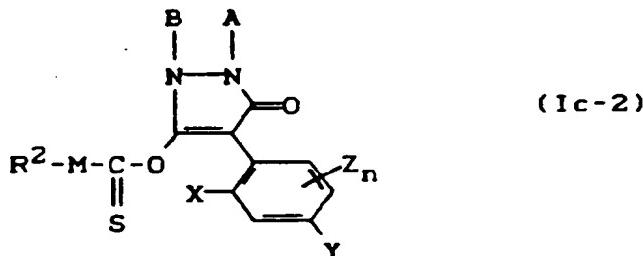


in welcher

R² und M die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

oder

(D) man erhält Verbindungen der Formel (Ic-2)

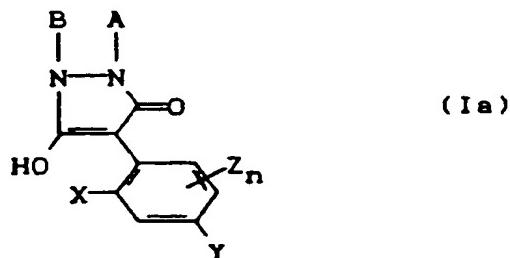


in welcher

A, B, R², X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
wenn man Verbindungen der Formel (Ia)

25



35 in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
α) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der allgemeinen Formel (VIII)

40



45

in welcher

M und R² die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines

50 Säurebindemittels umsetzt,

oder

β) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Alkylhalogeniden der allgemeinen Formel (IX)

R²-Hal (IX)

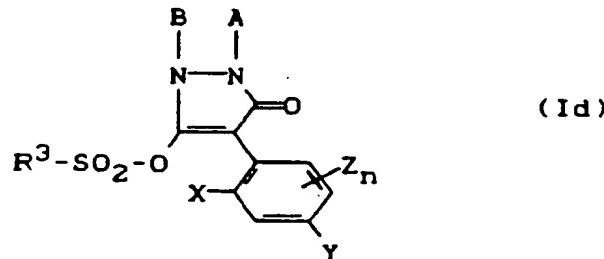
55

in welcher

R² die oben angegebene Bedeutung hat
und

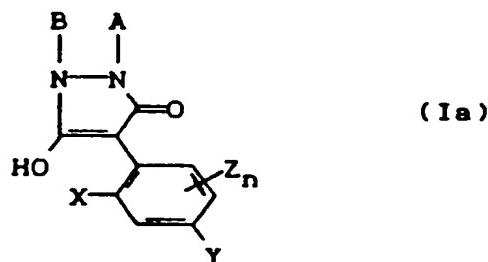
Hal für Chlor, Brom, Iod steht,
umsetzt;
oder
(E) man erhält Verbindungen der Formel (Id)

5



in welcher
A, B, X, Y, Z, R³ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
wenn man Verbindungen der Formel (Ia)

20



in welcher
A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Sulfonsäurechloriden der allgemeinen Formel (X)

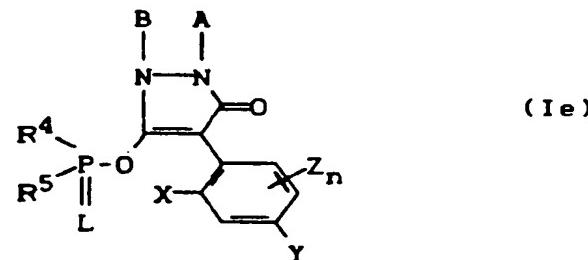
35

R³-SO₂-Cl (X)

40

in welcher
R³ die oben angegebene Bedeutung hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels,
umsetzt;
oder
(F) man erhält die Verbindungen der Formel (Ie)

45

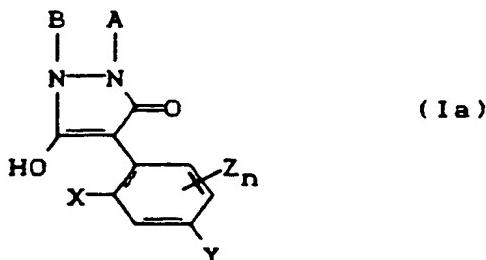


in welcher
A, B, L, X, Y, Z, R⁴, R⁵ und n die oben angegebene Bedeutung haben,

wenn man

3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazoline der Formel (Ia)

5

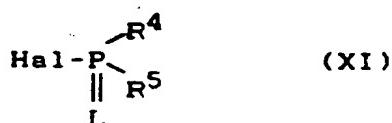


10

in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (XI)

20



25

in welcher

L, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben
und

Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht,

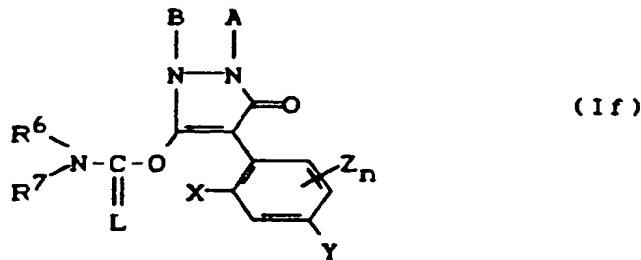
30 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

oder

(G) man erhält Verbindungen der Formel (If)

35

40



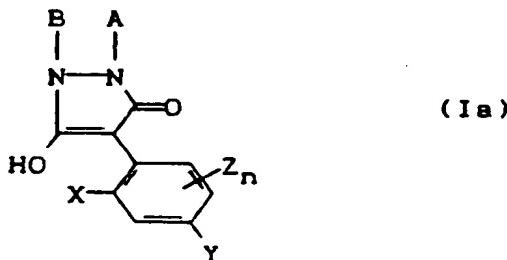
45

in welcher

A, B, L, X, Y, Z, R⁶, R⁷ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
wenn man Verbindungen der Formel (Ia)

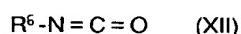
50

55



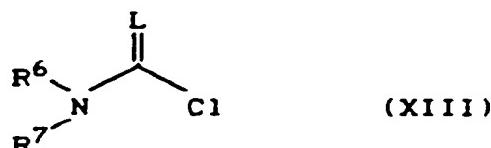
in weicher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
a) mit Isocyanaten der allgemeinen Formel (XII)



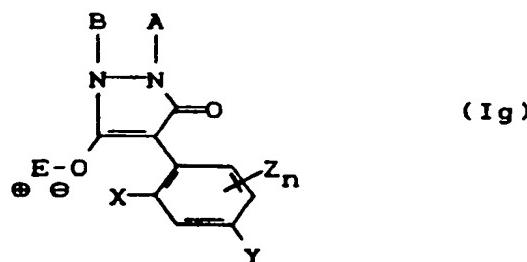
in welcher

R⁶ die oben angegebene Bedeutung hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Katalysators umsetzt,
oder
β) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der allgemeinen Formel (XIII)



in welcher

L, R⁶ und R⁷ die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels umsetzt,
oder
(H) man erhält Verbindungen der Formel (Ig)



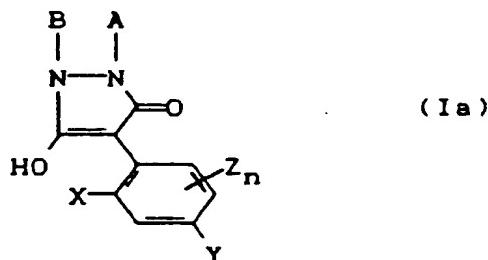
50

in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
und

E für ein Metallionäquivalent oder für ein Ammoniumion steht,
wenn man Verbindungen der Formel (Ia)

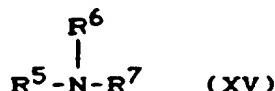
EP 0 508 126 A1



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Metallhydroxiden oder Aminen der allgemeinen Formeln (XIV) und (XV)

15 Me₆OH_t (XIV)



in welchen

25 Me für ein- oder zweiwertige Metallionen,

s und t für die Zahl 1 und 2 und

R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff und Alkyl
stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmitteis, umsetzt.

30 Weiterhin wurde gefunden, daß sich die neuen 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I)
durch hervorragende insektizide, akarizide und herbizide Wirkungen auszeichnen.

Bevorzugt sind 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I)

in welcher

35 A und B gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl stehen, wobei als Phenylsubstituenten die für R³, R⁴ und R⁵ aufgeführten Phenylsubstituenten infrage kommen oder

40 A und B gemeinsam für den bivalenten Rest eines gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituierten mono-, bi-, tri- oder polycyclischen Systems stehen, wobei als Substituenten infrage kommen: Halogen, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkyloxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl,

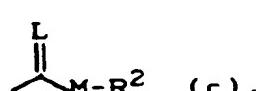
45 X für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy steht,

Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkyl steht,

Z für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy steht,

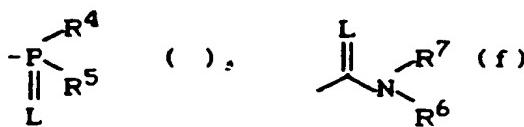
50 n für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,

G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen -CO-R¹ (b),



-SO₂-R³ (d),

EP 0 508 126 A1



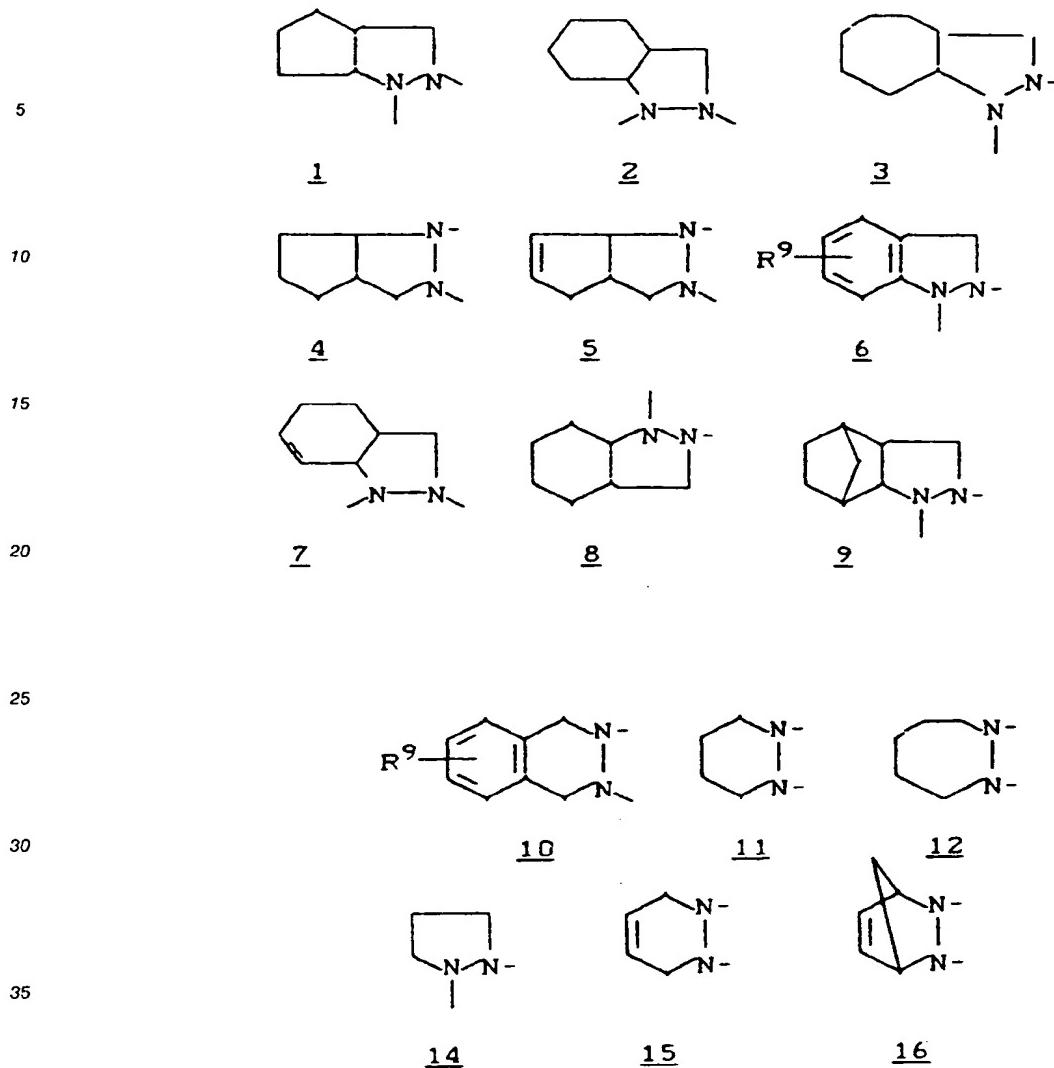
5

oder E (g)

steht,

in welchen

- | | | |
|----|-------------------------|---|
| 10 | E
L und M
R^1 | für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,
für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy- C_2 - C_8 -alkyl, C_1 - C_8 -Alkylothio- C_2 - C_8 -alkyl, C_1 - C_8 -Polyalkoxy- C_2 - C_8 -alkyl oder Cycloalkyl mit 3 bis 8 Ringatomen, das durch Sauerstoff und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,
für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl,
für gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl- C_1 - C_6 -alkyl steht,
für gegebenenfalls durch Halogen und/oder C_1 - C_6 -Alkyl substituiertes Hetaryl steht,
für gegebenenfalls durch Halogen und C_1 - C_6 -Alkyl-substituiertes Phenoxy- C_1 - C_6 -alkyl steht,
für gegebenenfalls durch Halogen, Amino und C_1 - C_6 -Alkyl-substituiertes Hetaryloxy- C_1 - C_6 -alkyl steht, |
| 20 | R^2 | für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_1 - C_8 -Alkoxy- C_2 - C_8 -alkyl, C_1 - C_8 -Polyalkoxy- C_2 - C_8 -alkyl steht,
für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl-substituiertes Phenyl oder Benzyl steht, |
| 25 | R^3 , R^4 und R^5 | unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_8 -Alkyl, C_1 - C_8 -Alkoxy, C_1 - C_8 -Alkylamino, Di-(C_1 - C_8)-alkylamino, C_1 - C_8 -Alkylothio, C_2 - C_5 -Alkenylthio, C_2 - C_5 -Alkinylthio, C_3 - C_7 -Cycloalkylthio, für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, Cyano, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Halogenalkoxy, C_1 - C_4 -Alkylothio, C_1 - C_4 -Halogenalkylthio, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen, |
| 30 | R^6 und R^7 | unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Alkoxy, C_2 - C_8 -Alkenyl, C_1 - C_{20} -Alkoxy- C_1 - C_{20} -alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, C_1 - C_{20} -Alkyl oder C_1 - C_{20} -Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C_1 - C_{20} -Alkyl, C_1 - C_{20} -Halogenalkyl oder C_1 - C_{20} -Alkoxy substituiertes Benzyl steht
oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen C_2 - C_6 -Alkylenring stehen. |
| 35 | | Aufgrund eines oder mehrerer Chiralitätszentren fallen die Verbindungen der Formel (Ia)-(Ig) im allgemeinen als Stereoisomerengemische an. Sie können sowohl in Form ihrer Diastereomerengemische als auch als reine Diastereomere oder Enantiomere verwendet werden. |
| 40 | | Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher |
| 45 | A und B | gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C_1 - C_6 -Alkyl, C_2 - C_6 -Alkenyl, C_2 - C_6 -Alkinyl, C_1 - C_6 -Alkoxy- C_1 - C_6 -alkyl, C_1 - C_6 -Alkylothio- C_1 - C_6 -alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl stehen, wobei als Phenylsubstituenten die für R^3 , R^4 und R^5 aufgeführten Phenylsubstituenten infrage kommen oder |
| 50 | A und B | zusammen mit den beiden Stickstoffatomen des Pyrazolinrings für eine gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituierte Gruppierung der nachfolgend aufgeführten Formeln 1 bis 16 stehen |



40 wobei als Substituenten Halogen, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₁₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl infrage kommen und

R⁹ für Halogen oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy steht,

X für C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy steht,

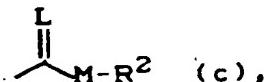
Y für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl steht,

Z für C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy steht,

n für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht

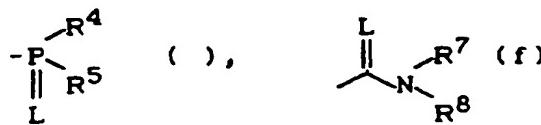
50 G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen

-CO-R¹ (b),



-SO₂-R³ (d),

EP 0 508 126 A1



5

oder E(g)

steht,

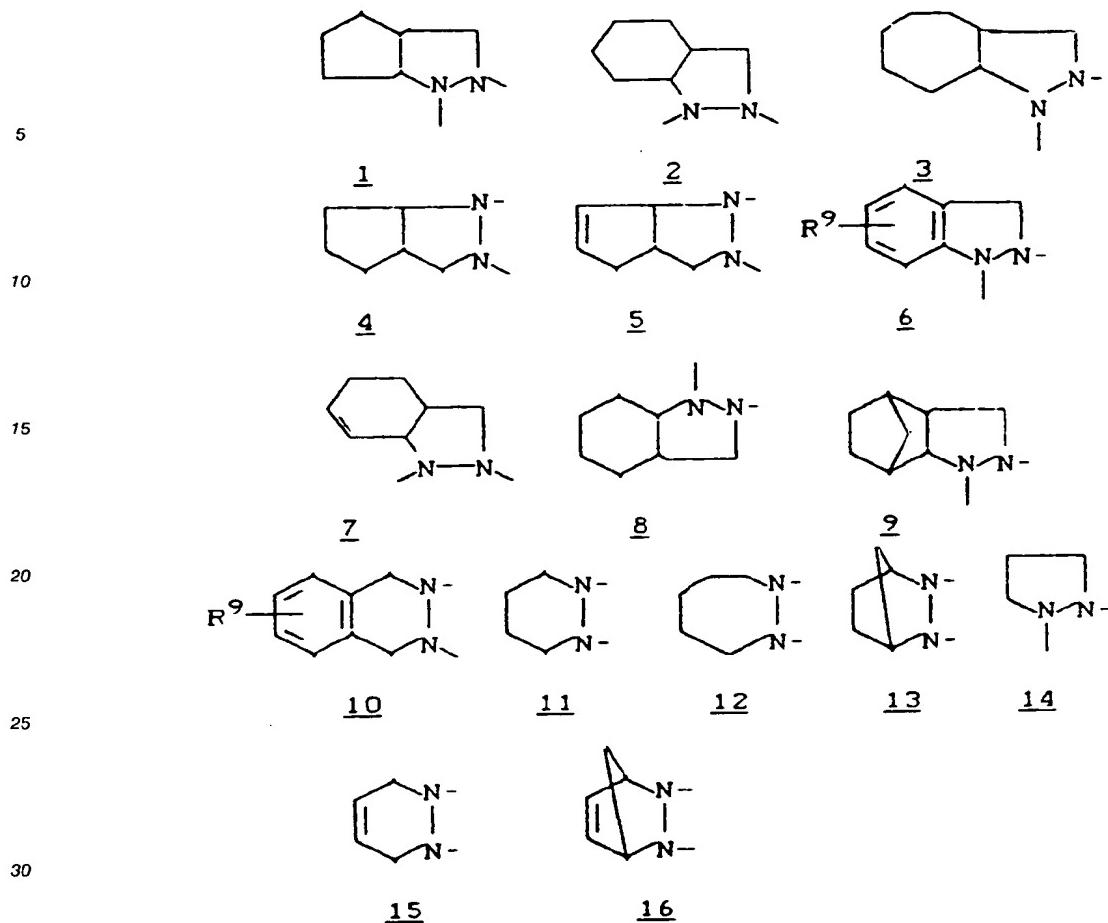
in welchen

10	E L und M R ¹	für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht, jeweils für Sauerstoff und/oder Schwefel steht, für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C ₁ -C ₁₆ -Alkyl, C ₂ -C ₁₆ -Alkenyl, C ₁ -C ₆ - Alkoxy-C ₂ -C ₆ -alkyl, C ₁ -C ₁₆ -Alkylothio-C ₂ -C ₆ -alkyl, C ₁ -C ₆ -Polyalkoxy-C ₂ -C ₆ -alkyl oder Cycloalkyl mit 3 bis 7 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,
15		für gegebenenfalls durch Halogen-, Nitro-, C ₁ -C ₄ -Alkyl-, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-, C ₁ -C ₃ - Halogenalkyl-, C ₁ -C ₃ -Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen-, C ₁ -C ₄ -Alkyl-, C ₁ -C ₄ -Alkoxy-, C ₁ -C ₃ -Halogenalkyl-, C ₁ -C ₃ -Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl-C ₁ -C ₄ -alkyl steht,
20		für gegebenenfalls durch Halogen- und/oder C ₁ -C ₆ -Alkyl-aubstituiertes Hetaryl steht, für gegebenenfalls durch Halogen- und C ₁ -C ₄ -Alkyl-substituiertes Phenoxy-C ₁ -C ₅ -alkyl steht, für gegebenenfalls durch Halogen, Amino und C ₁ -C ₄ -Alkyl-substituiertes Hetaryloxy- C ₁ -C ₅ -alkyl steht,
25	R ²	für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C ₁ -C ₁₆ -Alkyl, C ₂ -C ₁₆ -Alkenyl, C ₁ -C ₁₆ - Alkoxy-C ₂ -C ₆ -alkyl, C ₁ -C ₆ -Polyalkoxy-C ₂ -C ₆ -alkyl steht, für gegebenenfalls durch Halogen-, Nitro-, C ₁ -C ₄ -Alkyl-, C ₁ -C ₃ -Alkoxy-, C ₁ -C ₃ - Halogenalkyl-substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
30	R ³ , R ⁴ und R ⁵	unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C ₁ -C ₆ -Alkyl, C ₁ -C ₆ -Alkoxy, C ₁ -C ₆ -Alkylamino, Di-(C ₁ -C ₆)-alkylamino, C ₁ -C ₆ -Alkylothio, C ₃ -C ₄ -Al- kenylthio, C ₂ -C ₄ -Alkinylthio, C ₃ -C ₆ -Cycloalkylthio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C ₁ -C ₃ -Alkoxy, C ₁ -C ₃ -Halogenalkoxy, C ₁ -C ₃ -Alkylothio, C ₁ - C ₃ -Halogenalkylthio, C ₁ -C ₃ -Alkyl, C ₁ -C ₃ -Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
35	R ⁶ und R ⁷	unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C ₁ -C ₂₀ -Alkyl, C ₁ -C ₂₀ -Alkoxy, C ₂ -C ₈ -Alkenyl, C ₁ -C ₂₀ -Alkoxy-C ₁ -C ₂₀ -alkyl, für gegebe- nenfalls durch Halogen, C ₁ -C ₅ -Halogenalkyl, C ₁ -C ₅ -Alkyl oder C ₁ -C ₅ -Alkoxy substitu- iertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C ₁ -C ₅ -Alkyl, C ₁ -C ₅ -Halogenalkyl oder C ₁ -C ₅ -Alkoxy substituiertes Benzyl steht.
40	Ganz besonders A und B	bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C ₁ - C ₄ -Alkyl, C ₂ -C ₄ -Alkenyl, C ₂ -C ₄ -Alkiny, C ₁ -C ₄ -Alxoxy-C ₁ -C ₄ -alkyl, C ₁ -C ₄ -Alkylothio-C ₁ - C ₄ -alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl stehen, wobei als Phenylsub- stituenten die für R ³ , R ⁴ und R ⁵ aufgeführten Phenylsubstituenten infrage kommen oder
45	A und B	zusammen mit den beiden Stickstoffatomen des Pyrazolinrings für eine gegebenen- falls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituierte Gruppierung der nachfolgend aufgeführten Formeln 1 bis 16 stehen

50

55

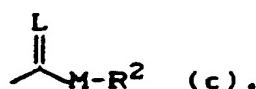
EP 0 508 126 A1



wobei als Substituenten Halogen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl infrage kommen und

R⁹ für Fluor, Chlor oder gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy steht,
 X für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy und Ethoxy steht,
 Y für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy und Trifluormethyl steht,
 Z für Methyl, Ethyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy und Ethoxy steht,
 n für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,
 G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen -CO-R¹ (b),

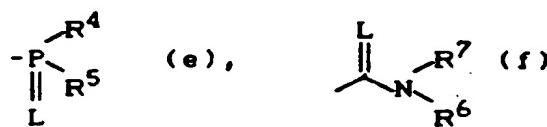
50



55

-SO₂-R³ (d),

EP 0 508 126 A1



5

14

15

20

25

30

35

40

45

oder E(g)

steht,

in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht.

L und M für Sauerstoff und/oder Schwefel steht.

R¹ für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₄-alkyl oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Ringatomen, das durch 1 bis 2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Nitrosubstituiertes Phenyl steht.

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy-substituiertes Phenyl-C₁-C₄-alkyl steht.

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl-substituiertes Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl und Pyrazolyl steht.

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl-substituiertes Phenoxy-C₁-C₄-alkyl steht,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl-, Ethyl, substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₄-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₄-alkyl und Thiazolyloxy-C₁-C₄-alkyl steht.

C_1-C_4 -Alkoxy- C_2-C_6 -alkyl, C_1-C_4 -Polyalkoxy- C_2-C_6 -alkyl steht,
oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl,

R³, R⁴ und R⁵ Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl steht, unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl.

C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄)-alkylamino, C₁-C₄-Alkylthio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₄-Fluoralkoxy, C₁-C₂-Chloralkoxy, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Fluoralkylthio, C₁-C₂-Chloralkylthio, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

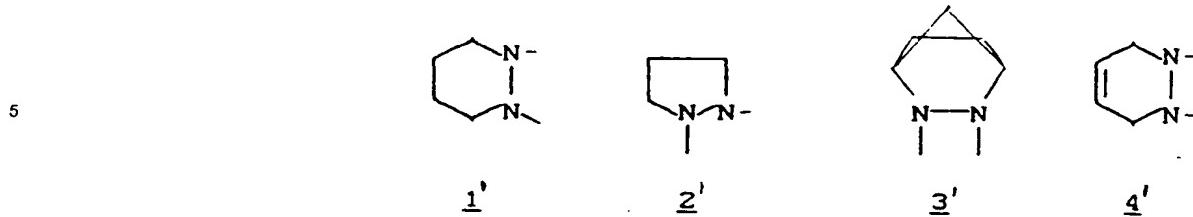
R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₁-C₁₀-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl steht.

Außerordentlich bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I), in welcher

A und B gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl stehen, wobei als Phenylsubstituenten die für R³, R⁴ und R⁵ aufgeführten Phenylsubstituenten in Frage kommen oder

A und B zusammen mit den beiden Stickstoffatomen des Pyrazolinringes für eine gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituierte Gruppierung der nachfolgend aufgeführten Formeln 1', 2', 3' oder 4' stehen

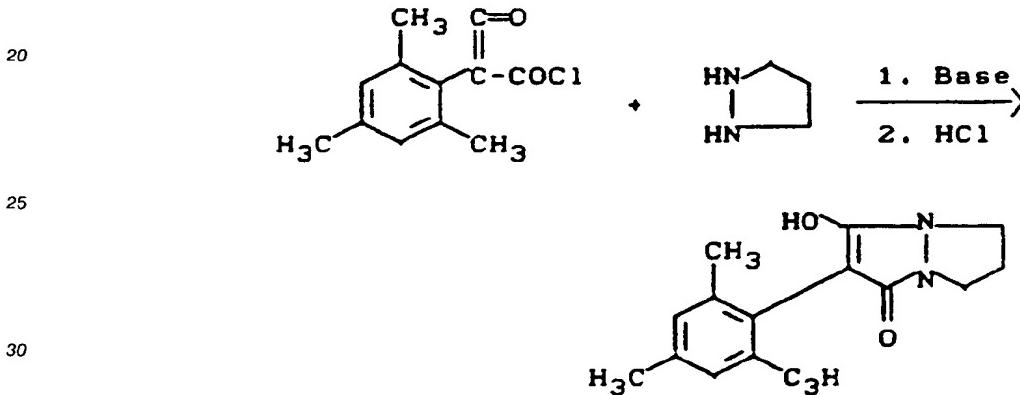
EP 0 508 126 A1



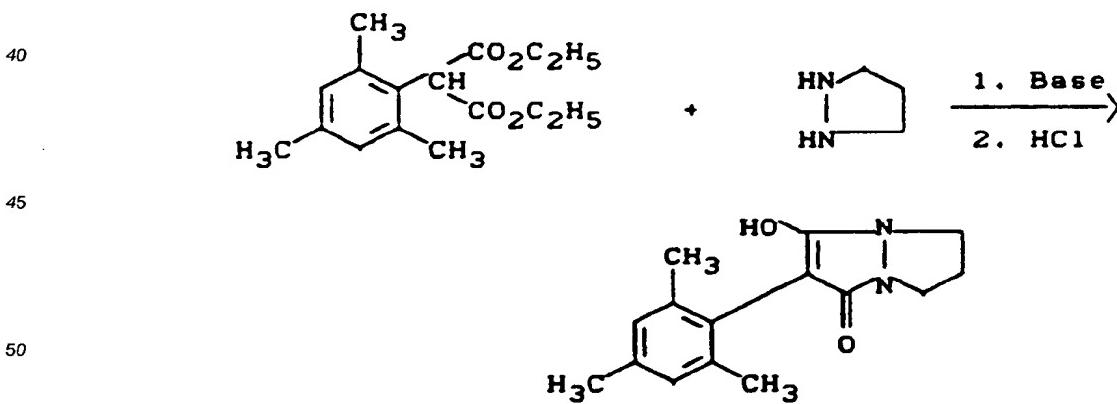
10

wobei als Substituenten Halogen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl und C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl infrage kommen und X, Y, Z, n und G die oben angegebene Bedeutung haben.

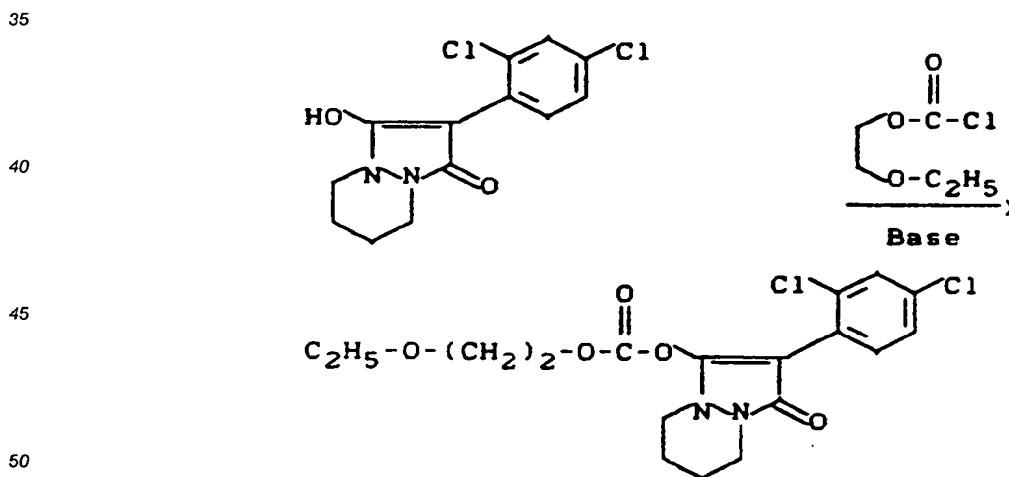
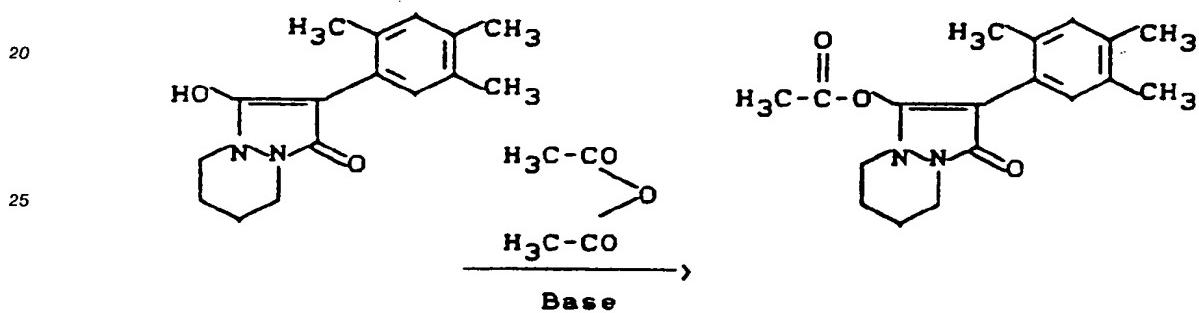
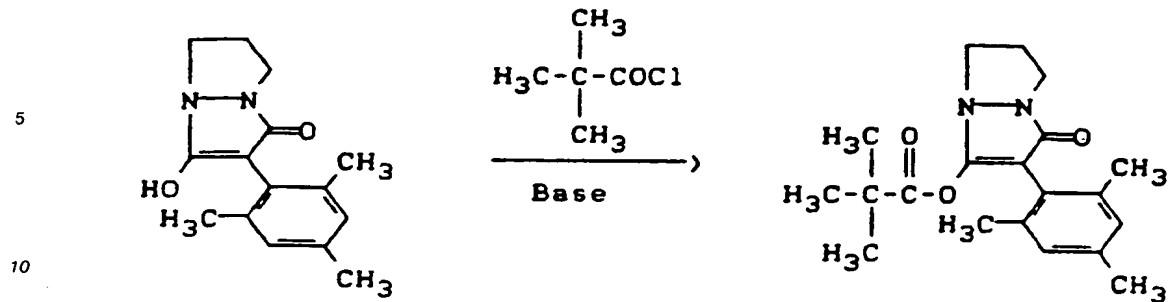
15 Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (A-α) (Chlorcarbonyl)-2,4,6-trimethylphenylketen und 1,2-Diazacyclopentan als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (A-B) Mesitylmalonsäurediethylester und 1,2-Diazacyclopentan als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:

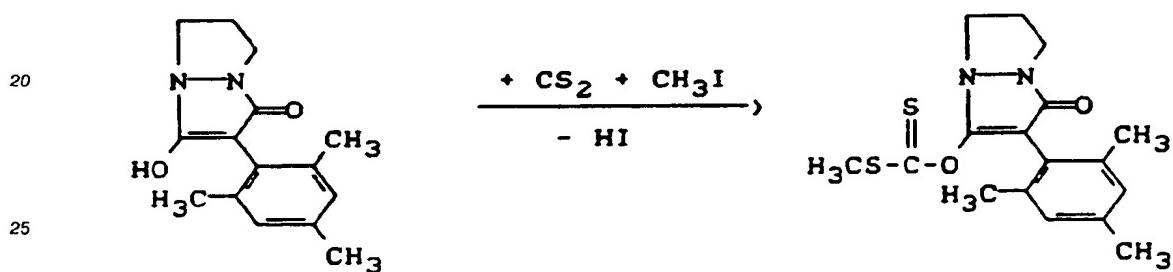
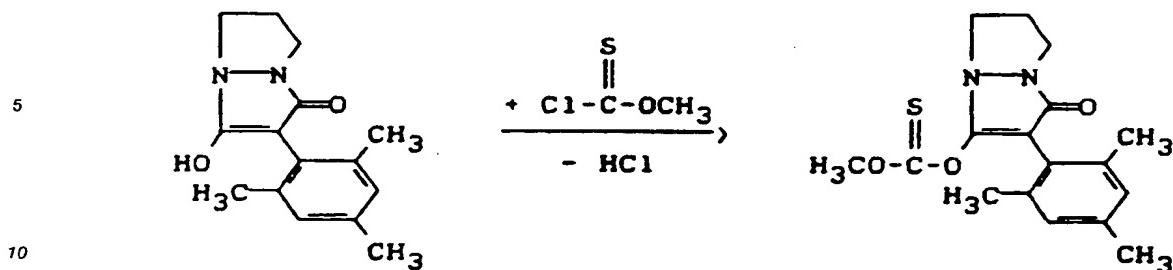


55 Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (B-α) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,5-diaza-bicyclo-(3,3,0^{1,5})-oktan-2,4-dion und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch das folgende Formelschema wiedergegeben werden.



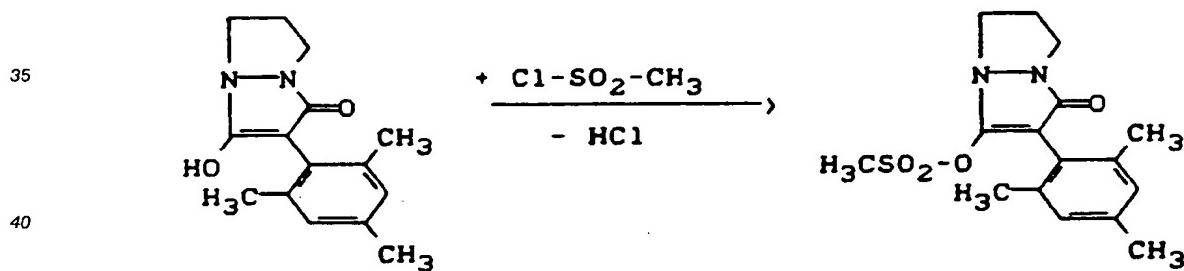
55

Verwendet man gemäß Verfahren (D- α) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,5-diaza-bicyclo-(3,3,0^{1,5})-octan-2,4-dion und Chlormonothioameisensäuremethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:



30

Verwendet man gemäß Verfahren (E) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,5-diaza-bicyclo-(3,3,0^{1,5})-nonan-2,4-dion und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsprodukt, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

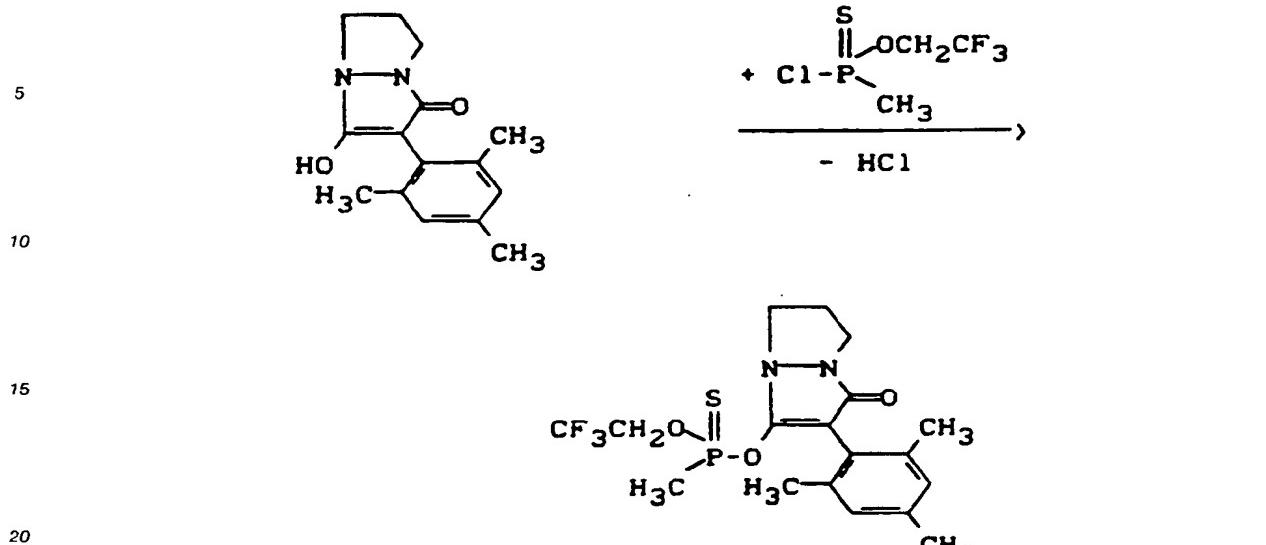


45

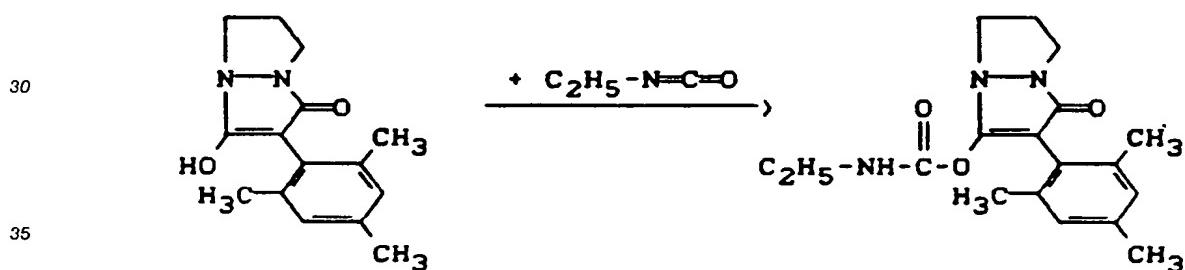
Verwendet man gemäß Verfahren (F) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,5-diaza-bicyclo-(3,3,0^{1,5})-octan-2,4-dion und Methanthio-phosphonsäurechlorid-(2,2,2-trifluorethylester) als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

50

55



Verwendet man gemäß Verfahren (G- α) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,5-diaza-bicyclo-(3,3,0^{1,5})-octan-2,4-dion und Ethylisocyanat als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsverlauf durch das folgende Reaktionsschema wiedergegeben werden:



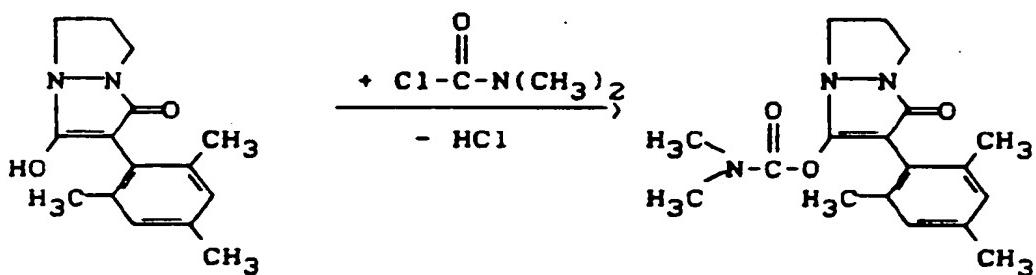
40

45

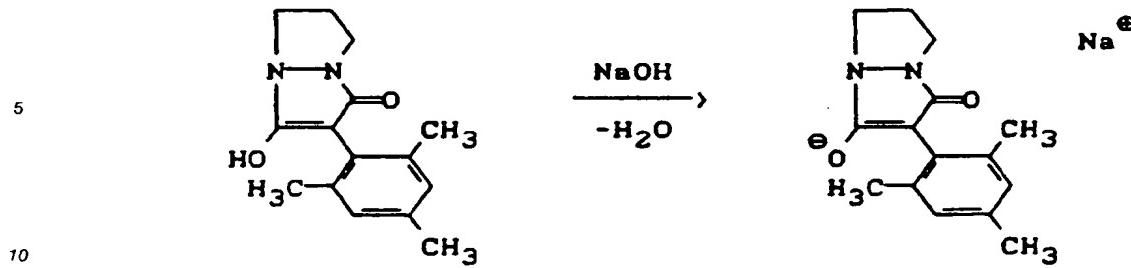
50

55

Verwendet man gemäß Verfahren (G- β) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,5-diaza-bicyclo-(3,3,0^{1,5})-octan-2,4-dion und Dimethylcarbamidsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

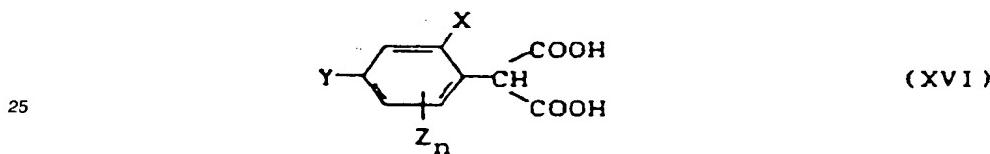


Verwendet man gemäß Verfahren (H) 3-(2,4,6-Trimethylphenyl)-1,5-diaza-bicyclo-(3,3,0^{1,5})-octan-2,4-dion und NaOH als Komponenten, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:



Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A- α) als Ausgangsstoffe benötigten Halogencarbonylketene sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) stehen X, Y, Z, n und Hal vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die Verbindungen der Formel (II) sind teilweise bekannt (vgl. beispielsweise Org. Prep. Proced. Int., 7(4), 155-8, 1975 und DE 19 45 703). Die noch nicht bekannten Verbindungen lassen sich aber nach im Prinzip bekannten Methoden in einfacher Weise analog herstellen. So erhält man z.B. Halogencarbonylketone der Formel (II), wenn man Arylmalonsäuren der Formel (XVI)

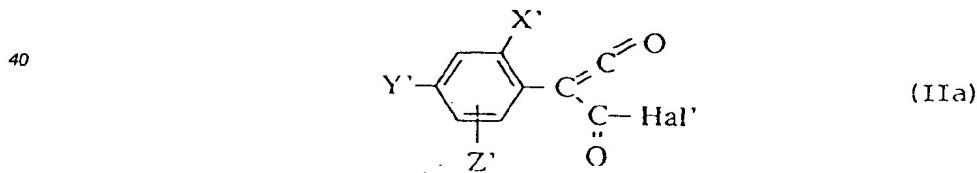


in welcher

30 X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben, mit Säurehalogeniden, wie beispielsweise Thionylchlorid, Phosphor(V)chlorid, Phosphor(III)chlorid, Oxalylchlorid, Phosgen oder Thionylibromid gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, wie beispielsweise Diethylformamid, Methyl-Sterylformamid oder Triphenylphosphin, umgesetzt.

35 Die Arylmaionsäuren der Formel (XVI) sind z.T. allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie (vgl. z.B. Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. S. 17 ff).

Neue Halogencarbonylketene besitzen die folgende Formel (IIa)



45 in welcher

Hal' für Halogen steht

X' für C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder Trifluoromethyl steht

Y' für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder Trifluoromethyl steht

50 und

Z' für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder Trifluoromethyl steht,

mit der Maßgabe, daß Z' nicht für Wasserstoff steht, wenn Y' für Wasserstoff steht.

Bevorzugte neue Halogencarbonylketene sind solche der Formel (IIa) in welcher

Hal' für Brom oder Chlor steht

55 X' für Methyl, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluoromethyl steht,

Y' für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluoromethyl steht

und

Z' für Wasserstoff, Methyl, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl steht, mit der Maßgabe, daß Z' nicht für Wasserstoff steht, wenn Y' Wasserstoff bedeutet.

Besonders bevorzugte Halogencarbonylketene sind solche der Formel (IIa)

in welcher

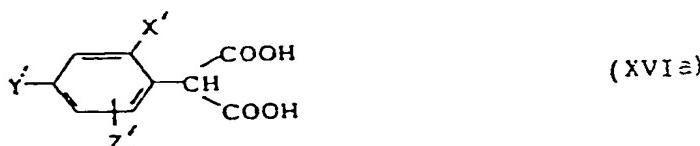
5 entweder

X', Y' und Z' jeweils für Methyl stehen oder X' und Y' für Chlor stehen und gleichzeitig Z' Wasserstoff bedeutet.

Die neuen Halogencarbonylketene der Formel (IIa), in welcher X', Y', Z' und Hal' die oben angegebene Bedeutung haben, können durch Umsetzung von Arylmalonsäurender Formel (XVIa)

10

15



mit Säurehalogeniden wie beispielsweise Thionylchlorid, Phosphor(V)chlorid, Phosphor(III)chlorid, Oxalylchlorid, Phosgen oder Thionylbromid gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren, wie z. B. Diethylformamid, Methyl-stearylformamid oder Triphenylphosphin erhalten werden.

Weiterhin sind die Ausgangsverbindungen Arylmalonsäuren der Formel (XVIa) in welcher X', Y' und Z' die oben angegebene Bedeutung haben, bisher noch nicht bekannte Verbindungen.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A-β) als Ausgangsstoffe benötigten Malonsäureester sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel (III) stehen X, Y, Z und n vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die Arylmalonsäureester der Formel (III) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen Chemie (vgl. z.B. Tetrahedron Lett. 27, 2763 (1986) und Organikum VEB. Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S.587ff).

Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (A-α) und (A-β) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Hydrazine der Formel (IV)

A-NH-NH-B (IV)

35

in welcher

A und B die oben angegebene Bedeutung haben,

sind teilweise bekannt und/oder nach literaturbekannten Methoden analog herstellbar (vgl. beispielsweise Liebigs Ann. Chem. 585, 6 (1954); Reaktionen der organischen Synthese, C.Ferri, Seite 212, 513; Georg

40 Thieme Verlag Stuttgart, 1978; Liebigs Ann. Chem. 443, 242 (1925); Chem. Ber. 98, 2551 (1965)).

Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (A-α) und (A-β) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Hydrazine der Formel (IVa)

45



50 in welcher

Hal für Fluor oder Chlor steht und

R¹⁰ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₄-Alxoxy-C₂-C₄-alkyl steht

sind neu und Gegenstand der Erfindung.

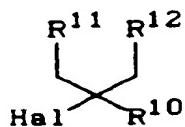
55 Man erhält die neuen Verbindungen der Formel (IVa)



5

in welcher
Hal und R¹⁰ die oben angegebene Bedeutung haben,
wenn man Verbindungen der Formel (XVII)

10



75

in welcher
Hal und R¹⁰ die oben angegebene Bedeutung haben und
20 R^{¹¹} und R^{¹²} für eine geeignete Abgangsgruppe, vorzugsweise für Halogen, insbesondere Chlor, Brom oder Iod, für Dialkylamino, wie beispielsweise Dimethylamino oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkylsulfonyloxy, Alkoxyssulfonyloxy oder Arylsulfonyloxy, wie beispielsweise Methansulfonyloxy, Trifluormethansulfonyloxy, Methoxysulfonyloxy, Ethoxysulfonyloxy oder p-Toluolsulfonyloxy, stehen,

25 mit Hydrazinen bei 50 bis 150 °C umsetzt (vgl. Herstellungsbeispiel).
Die Verbindungen der Formel (XVII) sind bekannt (vgl. beispielsweise Zh. Org. Khim. 19, 1107 (1983)).
Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (B), (C), (D), (E), (F), (G) und (H) als Ausgangsstoffe benötigten 4-Aryl-pyrazolidin-3,5-dione bzw. deren Enole sind durch die Formel (Ia) allgemein definiert. In dieser Formel (Ia) stehen A, B, X, Y, Z und n vorzugsweise für diejenigen Reste, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) als bevorzugt für diese Substituenten genannt wurden.

Die Verbindungen der Formel (Ia) sind neu und Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Sie sind erhältlich nach Verfahren (A).

Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (B), (C), (D), (E), (F), (G) und (H) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Säurehalogenide der Formel (V), Carbonsäureenhydride der Formel (VI), Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethioester der Formel (VII), Chlormonothioameisensäureester oder Chlordithioameisensäureester der Formel (VIII), Alkylhalogenide der Formel (IX), Sulfonsäurechloride der Formel (X), Phosphorverbindungen der Formel (XI), Isocyanate der Formel (XII), Carbamidsäurechloride der Formel (XIII) und Metailhydroxide oder Amine der Formel (XIV) und (XV) sind allgemein bekannte

40 Verbindungen der organischen bzw. anorganischen Chemie.
Die Verfahren (A-α) und (A-β) sind dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formeln (II) oder (III) in welcher X, Y, Z, n und Hal die oben angegebene Bedeutung haben und Verbindungen der Formel (IV), in welcher A und B die oben angegebene Bedeutung haben, in Gegenwart von Basen einer Kondensation unterwirft.

45 Als Verdünnungsmittel können bei den erfindungsgemäßen Verfahren (A-α) und (A-β) alle inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methylpyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Butanol, iso-Butanol und tert.-

50 Butanol.
Als Basen (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Vorfahren (A-α) und (A-β) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetall-oxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natrium-hydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, Natriumcarbonat, 55 Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 oder TDA 1 eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid,

und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natrium-methylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar. Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (A- α) und (A- β) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20 °C und 250 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und 150 °C.

5 Die erfindungsgemäßen Verfahren (A- α) und (A- β) werden im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (A- α) und (A- β) setzt man die Reaktionskomponenten der Formeln (II) und (IV) oder (III) und (IV) und die deprotonierenden Basen im allgemeinen in etwa äquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

10 Das Verfahren (B- α) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (V) umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B α) bei Verwendung der Säurehalogenide alle gegenüber diesen Verbindungen inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenechlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüberhinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zuläßt, kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

20 Verwendet man die entsprechenden Carbonsäurehalogenide so kommen als Säurebindermittel bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (B α) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diaza-bicycloundecan (DBU), Diszabicyclononen (DBN), Hüning-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloclide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metalli-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat.

25 Die Reaktionstemperaturen können auch bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B α) auch bei der Verwendung von Carbonsäurehalogeniden innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20 °C und +150 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und 100 °C.

30 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (B- α) werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) und das Carbonsäurehalogenid der Formel (V) im allgemeinen in angenehrt äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

35 Das Verfahren (B- β) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Carbonsäurehydriden der Formel (VI) umsetzt.

Verwendet man bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B- β) als Reaktionskomponente der Formel (VI) Carbonsäureanhydride, so können als Verdünnungsmittel vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im Übrigen kann auch ein im Überschuß eingesetztes Carbonsäurehydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

40 Die Reaktionstemperaturen können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (B- β) auch bei der Verwendung von Carbonsäureanhydriden innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20 °C und +150 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und 100 °C.

45 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) und das Carbonsäureanhydrid der Formel (VI) im allgemeinen in angenehrt äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in einem größeren Überschuß (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

50 Im allgemeinen geht man so vor, daß man Verdünnungsmittel und im Überschuß vorhandenes Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.

Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Chlorameisäureestern oder Chlorameisensäurethiolosten der Formel (VII) umsetzt.

55 Verwendet man die entsprechenden Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethiolester so

Adogen 464 = Methyltrialkyl(C₈-C₁₈)ammoniumchlorid

TDA 1 = Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin

kommen als Säurebindemittel bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, DABCO, DBU, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetallocide, wie Magnesium- und Calcium-oxid, außerdem Alkali- und Erdalkalimetall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) bei Verwendung der Chiorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethioester alle gegenüber diesen Verbindungen inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylool und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüberhinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

Bei Verwendung der Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethioester als Carbonsäure-Derivate der Formal (VII) können die Reaktionstemperaturen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Arbeitet man in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und eines Säurebindemittels, so liegen die Reaktionstemperaturen im allgemeinen zwischen -20 °C und +100 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und 50 °C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) und der entsprechende Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethioester der Formel (VII) im allgemeinen in angenehrt äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt dann nach üblichen Methoden. Im allgemeinen geht man so vor, daß man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

Beim Herstellungsverfahren (D- α) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) ca. 1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlordithioameisensäureester der Formel (VII) bei 0 bis 120 °C, vorzugsweise bei 20 bis 60 °C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Amide, Alkohole, Sulfone, Sulfoxide.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfid eingesetzt. Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat das Enolatsalz der Verbindung Ia dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin, Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Beim Herstellungsverfahren (D- β) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) die äquimolare Menge bzw. einen Überschuß Schwefelkohlenstoff zu. Man arbeitet hierbei vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 50 °C und insbesondere bei 20 bis 30 °C.

Oft ist es zweckmäßig zunächst aus der Verbindung der Formel (Ia) durch Zusatz eines Deprotonierungsmittels (wie z.B. Kaliumtertiärbutylat oder Natriumhydrid) das entsprechende Salz herzustellen. Man setzt die Verbindung (Ia) solange mit Schwefelkohlenstoff um, bis die Bildung der Zwischenverbindung abgeschlossen ist, z.B. nach mehrstündigem Röhren bei Raumtemperatur.

Die weitere Umsetzung mit dem Alkylhalogenid der Formel (IX) erfolgt vorzugsweise bei 0 bis 70 °C und insbesondere bei 20 bis 50 °C. Hierbei wird mindestens die äquimolare Menge Alkylhalogenid eingesetzt.

Man arbeitet bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck, vorzugsweise bei Normaldruck. Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.

Beim Herstellungsverfahren (E) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) ca. 1 Mol Sulfonsäurechlorid (X) bei 0 bis 150 °C, vorzugsweise bei 20 bis 70 °C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Alkohole, Sulfone, Sulfoxide.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfid eingesetzt. Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung Ia dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

5 Beim Herstellungsverfahren (E) kann gegebenenfalls unter Phasen-Transfer-Bedingungen gearbeitet werden (W.J. Spillane et. al.; J. Chem. Soc., Perkin Trans I, (3) 677-9 (1982)). In diesem Fall setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) 0,3 bis 1,5 mol Sulfonsäurechlorid (X), bevorzugt 0,5 mol bei 0° bis 150 °C, vorzugsweise bei 20 bis 70 °C um.

10 Als Phasen-Transfer-Katalysatoren können alle quartären Ammoniumsalze verwendet werden, vorzugsweise Tetraoctylammoniumbromid und Benzyltriethylammoniumchlorid. Als organische Lösungsmittel können in diesem Fall alle unpolaren inerten Lösungsmittel dienen, bevorzugt werden Benzol und Toluol eingesetzt.

15 Beim Herstellungsverfahren (F) setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Struktur (Ie) auf 1 Mol der Verbindung (Ia), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phosphorverbindung der Formel (XI) bei Temperaturen zwischen -40 °C und 150 °C, vorzugsweise zwischen -10 und 110 °C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen aller inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Amide, Nitrile, Alkohole, Sulfide, Sulfone, Sulfoxide etc.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Dimethylsulfid eingesetzt.

20 Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage wie Hydroxide, Carbonate. Beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin aufgeführt.

Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden der organischen Chemie. Die Reinigung der anfallenden Endprodukte geschieht vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch sogenanntes "Andestilliieren", d.h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum.

Bei Herstellungsverfahren (G- α) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) ca. 1 Mol Isocyanat der Formel (XII) bei 0 bis 100 °C, vorzugsweise bei 20 bis 50 °C um.

30 Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerte organische Lösungsmittel infrage, wie Ether, Amide, Nitrile, Sulfone und Sulfoxide.

Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden. Als katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinnidilaurat eingesetzt werden. Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.

35 Beim Herstellungsverfahren (G- β) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formel (Ia) ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid bzw. Thiocabamidsäurechlorid der Formel (XIII) bei 0 bis 150 °C, vorzugsweise bei 20 bis 70 °C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel infrage, wie Ether, Amide, Alkohole, Sulfone und Sulfoxide.

40 Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindung (Ia) dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

45 Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Bauten infrage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Pyridin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Das Verfahren (H) ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel (Ia) mit Metallhydroxiden (XIV) oder Aminen (XV) umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßem Verfahren vorzugsweise Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, aber auch Wasser eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren (H) wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen -20 °C und 100 °C, vorzugsweise zwischen 0 °C und 50 °C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßem Verfahrens (H) werden die Ausgangsstoffe der Formel (Ia) bzw. (XIV) oder (XV) im allgemeinen in angenehrt äquimolaren Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuß (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Im

allgemeinen geht man so vor, daß man das Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittel einengt.

Die Wirkstoffe eignen sich zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, vorzugsweise Arthropoden und Nematoden, insbesondere Insekten und Spinnentieren, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und

- 5 Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. *Oniscus asellus*, *Armadillidium vulgare*, *Porcellio scaber*.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. *Blaniulus guttulatus*.

- 10 Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. *Geophilus carpophagus*, *Scutigera spec.*

Aus der Ordnung der Symphyla z.B. *Scutigerella immaculata*.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. *Lepisma saccharina*.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. *Onychiurus armatus*.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. *Blatta orientalis*, *Periplaneta americana*, *Leucophaea maderae*,

- 15 *Blattella germanica*, *Acheta domesticus*, *Gryllotalpa spp.*, *Locusta migratoria migratorioides*, *Melanoplus differentialis*, *Schistocerca gregaria*.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. *Forficula auricularia*.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. *Reticulitermes spp.*

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. *Phylloxera vastatrix*, *Pemphigus spp.*, *Pediculus humanus corporis*,

- 20 *Haematopinus spp.*, *Linognathus spp.*

Aus der Ordnung der Mallophaga z.B. *Trichodectes spp.*, *Damalinea spp.*

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. *Hercinothrips femoralis*, *Thrips tabaci*.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. *Eurygaster spp.*, *Dysdercus intermedius*, *Piesma quadrata*, *Cimex lectularius*, *Rhodnius prolixus*, *Triatoma spp.*

- 25 Aus der Ordnung der Homoptera z.B. *Aleurodes brassicae*, *Bemisia tabaci*, *Trialeurodes vaporariorum*, *Aphis gossypii*, *Brevicoryne brassicae*, *Cryptomyzus ribis*, *Aphis fabae*, *Doralis pomi*, *Eriosoma lanigerum*, *Hyalopterus arundinis*, *Macrosiphum avenae*, *Myzus spp.*, *Phorodon humuli*, *Rhopalosiphum padi*, *Empoasca spp.*, *Euscelis bilobatus*, *Nephrotettix cincticeps*, *Lecanium corni*, *Saissetia oleae*, *Laodelphax striatellus*, *Nilaparvata lugens*, *Aonidiella aurantii*, *Aspidiotus hederae*, *Pseudococcus spp.*, *Psylla spp.*

- 30 Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. *Pectinophora gossypiella*, *Bupalus piniarius*, *Cheimatobia brumata*, *Lithocolletis blancardella*, *Hyponomeuta padella*, *Plutella maculipennis*, *Malacosoma neustrin*, *Euproctis chrysorrhoea*, *Lymantria spp.*, *Bucculatrix thurberiella*, *Phylloconistis citrella*, *Agrotis spp.*, *Euxoa spp.*, *Feltia spp.*, *Earias insulana*, *Heliothis spp.*, *Spodoptera exigua*, *Mamestra brassicae*, *Panolis flammea*, *Prodenia litura*, *Spodoptera spp.*, *Trichoplusia ni*, *Carpocapsa pomonella*, *Pieris spp.*, *Chilo spp.*, *Pyrausta nubilalis*,

- 35 *Ephestia kuhniella*, *Galleria mellonella*, *Tineola bisselliella*, *Tinea pellionella*, *Hofmannophila pseudospretella*, *Cacoecia podana*, *Capua reticulana*, *Choristoneura fumiferana*, *Clytia ambiguella*, *Homona magnanima*, *Tortrix viridana*.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. *Anobium punctatum*, *Rhizopertha dominica*, *Acanthoscelides obtectus*, *Acanthoscelides obtectus*, *Hylotrupes bajulus*, *Agelastica alni*, *Leptinotarsa decemlineata*, *Phaedon*

- 40 *cochleariae*, *Diabrotica spp.*, *Psylliodes chrysocephala*, *Epilachna varive stis*, *Atomaria spp.*, *Oryzaephilus surinamensis*, *Anthrenus nomus spp.*, *Sitophilus spp.*, *Otiorrhynchus sulcatus*, *Cosmopolites sordidus*, *Ceuthorrhynchus assimilis*, *Hypera postica*, *Dermestes spp.*, *Trogoderma spp.*, *Anthrenus spp.*, *Attagenus spp.*, *Lyctus spp.*, *Meligethes aeneus*, *Ptinus spp.*, *Niptus hololeucus*, *Gibbum psylloides*, *Tribolium spp.*, *Tenebrio molitor*, *Agriotes spp.*, *Conoderus spp.*, *Melolontha melolontha*, *Amphimallon solstitialis*, *Costelytra zealandica*.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. *Diprion spp.*, *Hoplocampa spp.*, *Lasius spp.*, *Monomorium pharaonis*, *Vespa spp.*

Aus der Ordnung der Diptera z.B. *Aedes spp.*, *Anopheles spp.*, *Culex spp.*, *Drosophila melanogaster*, *Musca spp.*, *Fannia spp.*, *Calliphora erythrocephala*, *Lucilia spp.*, *Chrysomya spp.*, *Cuterebra spp.*, *Gastrophilus*

- 50 *spp.*, *Hippobosca spp.*, *Stomoxys spp.*, *Oestrus spp.*, *Hypoderma spp.*, *Tabanus spp.*, *Tannia spp.*, *Bibio hortulanus*, *Oscinella frit*, *Phorbia spp.*, *Pegomyia hyoscyami*, *Ceratitis capitata*, *Dacus oleae*, *Tipula paludosa*.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. *Xenopsylla cheopis*, *Ceratophyllus spp.*

Aus der Ordnung der Arachnida z.B. *Scorpio maurus*, *Latrodectus mactans*.

- 55 Aus der Ordnung der Acarina z.B. *Acarus siro*, *Argas spp.*, *Ornithodoros spp.*, *Dermanyssus gallinae*, *Eriophyes ribis*, *Phyllocoptes oleivora*, *Boophilus spp.*, *Rhipicephalus spp.*, *Amblyomma spp.*, *Hyalomma spp.*, *Ixodes spp.*, *Psoroptes spp.*, *Chorioptes spp.*, *Sarcoptes spp.*, *Tarsonemus spp.*, *Bryobia praetiosa*, *Panonychus spp.*, *Tetranychus spp.*

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zeichnen sich durch eine hohe insektizide und akarizide Wirksamkeit aus.

Sie lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten, wie beispielsweise gegen die Raupen der Kohlschabe (*Plutella maculipennis*) oder gegen pflanzenschädigenden

- 5 Milben, wie beispielsweise gegen die gemeine Spinnmilbe oder die Bohnenspinnmilbe (*Tetranychus urticae*) einsetzen.

Darüber hinaus zeigen die erfindungsgemäßen Wirkstoffe außerdem eine nematizide Wirkung.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten und Endopara-

- 10 rasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge, Flöhe und endparasitischlebende Würmer.

Sie sind gegen normalsensible und resistente Arten und Stämme sowie gegen alle parasitierenden und nicht parasitierenden Entwicklungsstadien der Ekto- und Endoparasiten wirksam.

- 15 Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen auch eine Wirksamkeit gegenüber Protozoen und insbesondere eine cidiostatische Wirksamkeit auf.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können weiterhin als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbicide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

- 20 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthum, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

- 25 Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus, Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbriostylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphehoglossa, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

- 35 Die Verbindungen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung z.B. auf Industrie- und Gieisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die Verbindungen zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölbaum-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen und zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich sehr gut zur selektiven Bekämpfung monokotyler Unkräuter in dikotylen Kulturen im Vor- und Nachauflaufverfahren. Sie können beispielsweise in Soja oder Zuckerrüben mit sehr gutem Erfolg zur Bekämpfung von Schadgräsern eingesetzt werden.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen,

- 45 Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubermittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwen-

- 50 dung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder Schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage:

Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlen-

- 55 wasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethyketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und
 5 fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polylglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate
 10 sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurenährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise
 20 zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide wie z.B. 1-Amino-6-ethylthio-3-(2,2-dimethylpropyl)-
 25 1,3,5-triazin-2,4(1H,3H)-dion (AMETHYDIONE) oder N-(2-Benzthiazolyl)-N,N'-dimethyl-harnstoff (METABENZTHIAZURON) zur Unkrautbekämpfung in Getreide; 4-Amino-3-methyl-6-phenyl-1,2,4-triazin-5-(4H)-on (METAMITRON) zur Unkrautbekämpfung in Zuckerrüben und 4-Amino-6-(1,1-dimethylethyl)-3-methylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on (METRIBUZIN) zur Unkrautbekämpfung in Sojabohnen, in Frage. Weiterhin kommen 5-(2-Chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-2-nitrobenzoësäure (ACIFLUORFEN); 3-Isopropyl-2,1,3-
 30 benzothiadiazin-4-on-2,2-dioxid (BENTAZON); Methyl-5-(2,4-dichlorphenoxy)-2-nitrobenzoat (BIFENOX); 5-Amino-4-chlor-2-phenyl-2,3-dihydro-3-oxy-pyridazin (CHLORIDAZON); Ethyl-2-[(4-chlor-6-methoxy-2-pyrimidinyl)-aminocarbonyl]-aminosulfonyl]-benzoat (CHLORIMURON); 4-Amino-6-t-butyl-3-ethylthio-1,2,4-triazin-5(4H)-on (ETHIOZIN); 5-(2-Chlor-4-trifluormethyl-phenoxy)-N-methylsulfonyl-2-nitrobenzamid (FOMESAFEN); 2-[5-Methyl-5-(1-methylethyl)-4-oxo-2-imidazolin-2-yl]-3-chinolincarbonsäure (IMAZAQUIN);
 35 N-Methyl-2-(1,3-benzthiazol-2-yloxy)-acetanilid (MEFENACET); 1-(3-Trifluormethyl-phenyl)-4-methylamino-5-chlor-6-pyridazon (NORFLURAZON); N-(1-Ethylpropyl)-3,4-dimethyl-2,6-dinitroanilin (PENDIMETHALIN); 3-(Ethoxycarbonylaminophenyl)-N-(3'-methylphenyl)-carbamat (PHENMEDIPHAM); 3-[[[[(4-Methoxy-6-methyl-1,3,5-triazin-2-yl)-amino]-carbonyl]-amino]-sulfonyl]-thiophen-2-carbonsäure-methylester (THIAMETURON); 2,6-Dinitro-4-trifluormethyl-N,N-dipropylanilin (TRIFLURALIN) infrage. Einige Mischungen zeigen überraschenderweise auch synergistische Wirkung.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres
 45 Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

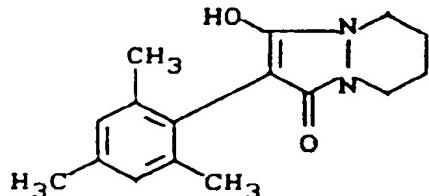
Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden.

50 Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

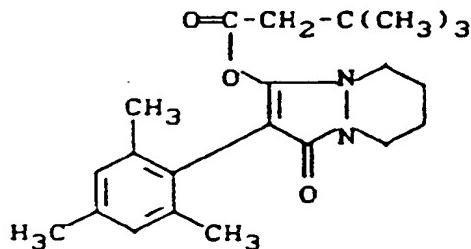
Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 0,01 und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 0,05 und 5 kg pro ha.

Die Herstellung und Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden
 55 Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele:

Beispiel 1

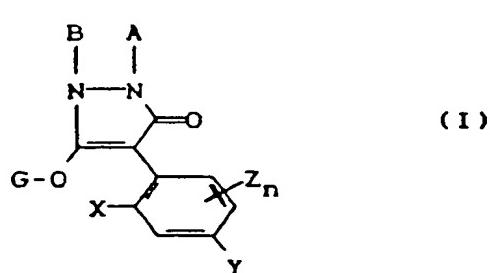
22,5 g (0,1 Mol) Mesitylchlorcarbonylketen werden in 200 ml Ether vorgelegt und bei 20 °C mit 8,7 g (0,1 Mol) Piperidazin, 16,5 ml (0,11 Mol) Triethylamin und 10 ml Ether versetzt. Man röhrt einen Tag bei
 15 50 °C, filtriert das entstandene Hydrochlorid ab und destilliert das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab. Anschließend wird der Rückstand in 50 ml Tetrahydrofuran aufgenommen und diese Lösung in 1000 ml einer HCl/Eis-Mischung eingerührt. Nach Absaugen des Feststoffes und anschließender Trocknung erhält man 18,4 g (66 % der Theorie) 3-Hydroxy-4-mesyl-5-oxo-1,2-tetramethylenpyrazolin vom Schmelzpunkt 190 °C.

Beispiel 2

35 27,3 g (0,1 Mol) 3-Hydroxy-4-mesyl-5-oxo-1,2-tetramethylenpyrazolin und 30 ml Triethylamin (0,2 Mol) werden in 500 ml Tetrahydrofuran gelöst und bei 20 °C mit 13 g (0,12 Mol) 3,3-Dimethylbuttersäurechlorid versetzt. Man röhrt 4 Stunden bei 40 °C und gießt dann die Reaktionsmischung in 1000 ml Wasser. Der entstandene Feststoff wird abgesaugt und getrocknet.

40 Man erhält 34 g (92 % der Theorie) 5-Oxo-3-neopentylcarbonyloxy-4-mesyl-1,2-tetramethylenpyrazolin vom Schmelzpunkt 76 °C.

In analoger Weise zu Beispiel 1 und 2 und unter Berücksichtigung der Angaben in der Beschreibung zu den erfindungsgemäßen Verfahren, werden die nachfolgend in Tabelle 1 aufgeführten Endprodukte der Formel (I)



55 erhalten.

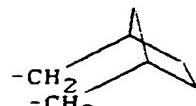
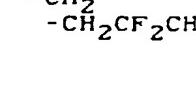
Tabelle 1

	Bsp. Nr.	X	Y	Z _n	G	A	B	physikal. Daten (Fp)
5	3	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	-CO-C(CH ₃) ₃	-(CH ₂) ₄ -		Wachs
10	4	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	-COOCH(CH ₃) ₂	-(CH ₂) ₄ -		Wachs
15	5	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	-COOC ₂ H ₅		-(CH ₂) ₄ -	Wachs
20	6	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	H	H	C ₆ H ₅	>230° C
25	7	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$\begin{array}{c} -C-N(CH_3)_2 \\ \\ S \end{array}$	-(CH ₂) ₄		124° C
30	8	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ -P- \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ S \end{array}$	-(CH ₂) ₄ -		137° C
35	9	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{OCH}_3 \\ \\ -P- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ S \end{array}$	-(CH ₂) ₄ -		Wachs
40	10	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -CO-C-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_2 \end{array}$	-(CH ₂) ₄ -		120° C
45	11	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	-CO-CH(CH ₃) ₂	-(CH ₂) ₄ -		Wachs
50	12	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \\ -P- \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{SCH}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-(CH ₂) ₄ -		Öl

Tabelle 1

5 Nr.	Bsp. X	Y	Z _n	G	A	B	physikal. Daten
							Fp.: 136°C
10 13	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-(\text{CH}_2)_4-$		
15 14	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	H	$-\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CF}}-\text{CH}_2-$		Fp.: 220°C
20 15	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$-\text{COSC}_2\text{H}_5$	$-(\text{CH}_2)_4-$		$n_D^20:$ 1,3330
25 16	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$-\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	$-(\text{CH}_2)_4-$		Fp.: 150°C
30 17	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{COC}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CF}}_2\text{CH}_2-$		$n_D^20:$ 1,5190
35 18	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	-COCH ₃	$-\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CF}}-\text{CH}_2-$		Fp.: 107°C
40 19	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$-\text{COC}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CF}}-\text{CH}_2-$		Fp.: 128°C
45 20	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	H	$-(\text{CH}_2)_3-$		Fp.: 98°C
50 21	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{COOCH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$	$-\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CF}}-\text{CH}_2-$		Fp.: 73°C

Tabelle 1 - Fortsetzung

	Bsp. Nr.	X	Y	Z _n	G	A	B	physikal. Daten
5	22	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{COCH}_2\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-\text{CH}_2\text{CF}-\text{CH}_2-$		Fp.: 105°C
10	23	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{COCH}_2\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-(\text{CH}_2)_3-$	Fp.: 89°C	
15	24	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{COC}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$-(\text{CH}_2)_4-$	Fp.: 95°C	
20	25	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$-(\text{CH}_2)_3-$	Fp.: 108°C	
25	26	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2-$	$n_D^20:$ 1,5077	
30	27	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	-COCH ₃	H	C ₆ H ₅	Fp.: 158°C
35	28	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$-\text{COCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H	C ₆ H ₅	Fp.: 176°C
	29	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	$-\text{COC}(\text{CH}_3)_3$	H	C ₆ H ₅	Fp.: 179°C
40	30	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	H		Fp.: >200°C	
	31	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	H		Fp.: 208°C	

45

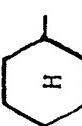
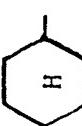
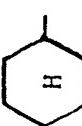
50

55

Tabelle 1 - Fortsetzung

	Bsp.	Nr.	X	Y	Z _n	G	A	B	physikal. Daten
5									
10		32	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	-COCH ₂ C(CH ₃) ₂ -	-CH ₂ CF ₂ CH ₂ -		Fp.: 32°C
15		33	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	-COCH ₃	-CH ₂ CF ₂ CH ₂ -		n _D ²⁰ : 1,5402
20		34	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	-COOCH(CH ₃) ₂ O-	-CH ₂ CF ₂ CH ₂ -		n _D ²⁰ : 1,4995
25		35	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	-COC(CH ₃) ₂ CH-	-CH ₂ CF ₂ CH ₂ -		n _D ²⁰ : 1,5062
30		36	CH ₃	CH ₃	2-CH ₃	-SO ₂ CH ₃	- (CH ₂) ₄ -		Fp.: 120°C
35		37	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H		138 °C
40		38	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-C(=O)-O-CH(CH ₃) ₂ -CH ₂ -OC ₂ H ₅			n _D ²⁰ : 1.5371
45		39	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-C(=O)-C(CH ₃) ₂ -CH(CH ₃) ₂			149°C
50		40	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-C(=O)-C(CH ₃) ₂ -C ₂ H ₅			140 °C
55		41	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-C(=O)CH ₃			156 °C
		42	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-C(=O)C(CH ₃) ₃			86 °C

Tabelle 1 - Fortsetzung

Bsp. Nr.	x	y	z _n	G	physikal. Daten		
					A	B	181 °C
43	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-C-C(CH ₃) ₂ -CH(CH ₃) ₂	H		
44	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-C-O-CH-CH ₂ -OC ₂ H ₅	H		80 °C
45	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-C-C(CH ₃) ₂ -C ₂ H ₅	H		
46	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	- (CH ₂) ₅ -		192 °C
47	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -		> 220 °C
48	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃		-C-CH ₂ -C(CH ₃) ₃	O	> 200 °C
					-CH ₂ -C(CH ₃) ₂ -CH ₂ -		55 °C

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55

EP 0 508 126 A1

Tabelle 1 : Fortsetzung

Bsp. Nr.	X	Y	Z _n	G	physikal. Daten		
					A	B	C
49	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅	- (CH ₂) ₅ -	125 °C	
50	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ O	- (CH ₂) ₅ -	130 °C	
51	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	-CH(CH ₃) ₂ -CH(CH ₃)-	158 °C	
52	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	H	H	CH ₃	210 °C
53	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ O	H	CH ₃	158 °C
54	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₃) ₂ C ₂ H ₅	H	CH ₃	184 °C
55	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-C(CH ₂ -C(CH ₃) ₃) ₂ O	H	CH ₃	36 °C

Tabelle 1 - Fortsetzung

Bsp. Nr.	X	Y	Z _n	C	A	B	physikal. Daten
56	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-C=CH ₃	H	CH ₃	82 °C
57	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-C-C(CH ₃) ₃ O	-CH(CH ₃) -CH ₂ -CH(CH ₃) -		60 °C
58	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-C=CH ₃ O	-CH(CH ₃) -CH ₂ -CH(CH ₃) -		136 °C
59	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-C-C(CH ₃) ₂ -CH(CH ₃) ₂ O	-CH(CH ₃) -CH ₂ -CH(CH ₃) -		78 °C
60	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-C=CH ₂ -C(CH ₃) ₃ O	-CH(CH ₃) -CH ₂ -CH(CH ₃) -		76 °C
61	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-C-C(CH ₃) ₂ -C ₂ H ₅ O	-CH(CH ₃) -CH ₂ -CH(CH ₃) -		120 °C
62	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-C-C(CH ₃) ₃ O	-CH ₂ -C(C ₃ H ₇) -CH ₂ - CH ₃		91 °C
63	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-C-C(CH ₃) ₂ -CH(CH ₃) ₂ O	-CH ₂ -C(C ₃ H ₇) -CH ₂ - CH ₃		76 °C

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Herstellung der Ausgangsverbindungen:

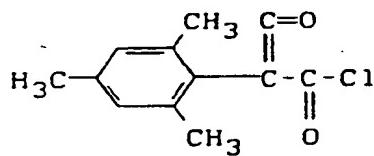
Beispiel (II-1)

50

55

Tabelle 1 - Fortsetzung

Bsp., Nr.	X	Y	Zn	G	physikal. Daten		
					A	B	C
64	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-C-C(CH ₃) ₃ O	-CH ₂ -CH ₂ -CH-	CH ₃	125 °C
65	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-C-C(CH ₃) ₂ -CH(CH ₃) ₂ O	-CH ₂ -CH ₂ -CH-	CH ₃	119 °C
66	CH ₃	CH ₃	6-CH ₃	-C-CH ₃ O	-CH ₂ -C(C ₃ H ₇)-CH ₂ -	CH ₃	



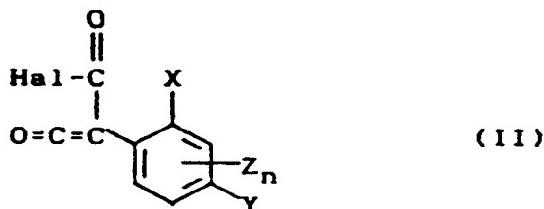
444,5 g (2 Mol) Mesitylmalonsäure werden in 1000 ml Methylcyclohexan bei 75-80 °C suspendiert und

EP 0 508 126 A1

714 g (6 Mol) Trionylchlorid innerhalb von 3 Stunden zugetropft. Dann wird langsam weiter erwärmt und 8 Stunden unter Rückflußkühlung bei 110-120 °C Badtemperatur nachgerührt.
Überschüssiges Thionylchlorid wird zusammen mit dem Lösungsmittel bei 10 mbar bis 80 °C Badtemperatur abdestilliert, der Rückstand nach dem Erkalten mit der 3-fachen Mengen Petrolether verdünnt, filtriert,
5 eingeengt und destilliert.

Man erhält 373 g (84 % der Theorie) Mesitylchlorcarbonylketen vom Siedepunkt 96 °/0,45 mbar.
In analoger Weise zu Beispiel (II-1) und unter Berücksichtigung der Angaben in der Beschreibung zu den erfundungsgemäßen Verfahren, werden die nachstehend in Tabelle 2 aufgeführten Ausgangsverbindungen der Formel (II)

10



20 erhalten:

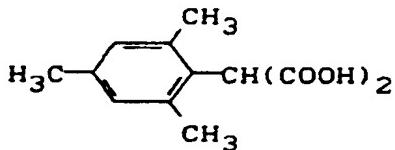
25

Bsp.Nr.	X	Y	Zn	physikal.Konst. Kp [° C/mbar]
II-2	H	H	3-CF ₃	65-69/0,05
II-3	Cl	H	H	93-95/0,15
II-4	H	C(CH ₃) ₃	H	105-110/0,5

30 Herstellung der Vorprodukte:

Beispiel (XV-1)

35



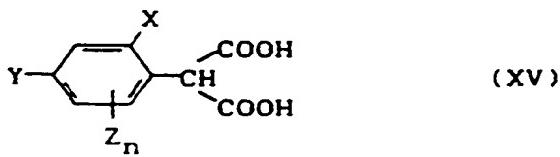
40

881 g (3,52 Mol) Mesitylmalonsäure-dimethylester und 690 g (12,32 Mol) Kaliumhydroxid werden in einer Mischung aus 880 ml Wasser und 1760 ml Methanol 12 Stunden gekocht, auf Raumtemperatur abgekühlt und bei einer Badtemperatur von ≤ 30 °C eingeengt. Der zähe Rückstand wird in 2 l Wasser aufgenommen, die klare Lösung mit 1060 ml konzentrierter Salzsäure auf pH 1 gebracht und im Eisbad gekühlt. Der ausgefallene kristalline Niederschlag wird abgesaugt, mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen, über Nacht an der Luft und anschließend über Kaliumhydroxid bei 40 °C und 10 mbar getrocknet.

Man erhält 757 g (97 % der Theorie) Mesitylmalonsäure vom Schmelzpunkt 182-184 °C (Zers.).

In analoger Weise zu Beispiel (XV-1) und unter Berücksichtigung der Angaben in der Beschreibung zu den erfundungsgemäßen Verfahren, werden die nachfolgend in Tabelle 3 aufgeführten Vorprodukte der Formel (XV)

55



erhalten:

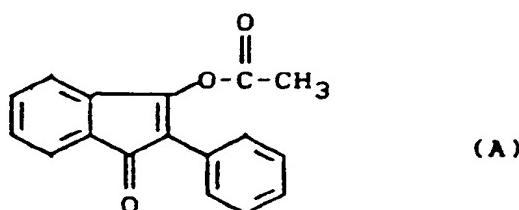
Bsp.Nr.	X	Y	Zn	physikal.Konst.
XV-2	H	H	3-CF ₃	Fp.:123 °C (Zers.)
XV-3	Cl	H	H	Fp.:78-81 °C (Zers.)
XV-4	H	C(CH ₃) ₃	H	Fp.:150-151 °C (Zers.)

284 g (1,5 Mol) 2-Fluor-2-chlormethyl-1-brompropan werden bei Raumtemperatur zu einer Mischung von 144 g (4,5 Mol) reinem Hydrazin und 1000 ml Hydrazinhydrat gegeben und 3 Stunden bei 100 °C gerührt. nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch 18 Stunden mit Diethylether im Perforator extrahiert. Die Etherlösung wird mit Kaliumhydroxid-Plätzchen getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird bei 10 mbar destilliert.

Man erhält 118 g (68 % der Theorie) 4-Fluor-4-methylpiperidazin (98 %ig nach Gaschromatographie).

Anwendungsbeispiele:

In den folgenden Anwendungsbeispielen wurde die nachstehend aufgeführte Verbindung als Vergleichssubstanz eingesetzt:



30 3-(Acetoxy)-2-phenyl-1H-inden-1-one (bekannt aus US 410 40 43)

Beispiel A

35 Tetranychus-Test (resistant)

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

40 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe oder Bohnenspinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt.

45 Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 1, 3, 4, 5 und 6.

50 Beispiel B

Tetranychus-Test (OP-resistant)

55 Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

EP 0 508 126 A1

Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*), die stark von allen Entwicklungsstadien der gemeinen Spinnmilbe oder Bohnenspinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration tropfnass gespritzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle

5 Spinnmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Spinnmilben abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 2, 8, 9, 10, 11 und 12.

Beispiel C

10

Plutella-Test

Lösungsmittel: 7 Gewichtsteile Dimethylformamid

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

15 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Kohlblätter (*Brassica oleracea*) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit Raupen des Kohlschabe (*Plutella maculipennis*) besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, daß alle Raupen abgetötet wurden; 0 % bedeutet, daß keine Raupen abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele überlegene Wirksamkeit gegenüber dem Stand der Technik: 2, 4, 5, 8, 9, 10 und 13.

25

Beispiel D

Pre-emergence-Test

30 Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

35 Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät und nach 24 Stunden mit der Wirkstoffzubereitung begossen. Dabei hält man die Wassermenge pro Flächeneinheit zweckmäßigerweise konstant. Die Wirkstoffkonzentration in der Zubereitung spielt keine Rolle, entscheidend ist nur die Aufwandmenge des Wirkstoffs pro Flächeneinheit. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle. Es bedeuten:

40 0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

100 % = totale Vernichtung

Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit ebenso wie in der Nutzpflanzenselektivität gegenüber dem Stand der Technik zeigen in diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß folgender Herstellungsbeispiele: 1, 2, 3, 4, 5, 8, 9, 10 und 11.

45

Beispiel E

Post-emergence-Test

50 Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

55 Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 - 15 cm haben, so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 1000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden. Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im

Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

- 0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
- 100 % = totale Vernichtung

- 5 Eine deutliche Überlegenheit in der Wirksamkeit ebenso wie in der Nutzpflanzenselektivität gegenüber dem Stand der Technik zeigen in diesem Test z.B. die Verbindungen gemäß folgender Herstellungsbeispiele: 1, 3, 4, 5, 8, 9, 10 und 11.

Beispiel F

10

Test mit *Lucilia cuprina* resistant-Larven

Emulgator: 35 Gewichtsteile Ethylenglykolmonomethylether
35 Gewichtsteile Nonylphenyolpolyglykolether

- 15 Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man drei Gewichtsteile Wirkstoff mit sieben Gewichtsteilen des oben angegebenen Gemisches und verdünnt das so erhaltene Konzentrat mit Wasser auf die jeweils gewünschte Konzentration.

Etwa 20 *Lucilia cuprina* res.-Larven werden in ein Test-röhrchen gebracht, welches ca. 1 cm³ Pferdefleisch und 0,5 ml der Wirkstoffzubereitung enthält. Nach 24 Stunden wird der Abtötungsgrad bestimmt.

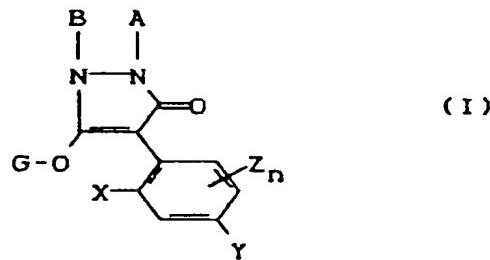
Hierbei zeigten die Wirkstoffe gemäß den Beispielen Nr. 1, 3, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 18, 19, 21, 22 und 24 bei einer Wirkstoffkonzentration von 1 % eine abtötende Wirkung von 100 %.

Patentansprüche

25

1. 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I)

30



35

in welcher

40 A und B gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl stehen oder

A und B gemeinsam für den bivalenten Rest eines gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls substituierten mono-, bi-, tri-oder polycyclicchen Systems stehen,

45 X für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,
Y für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy oder Halogenalkyl steht,

Z für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,

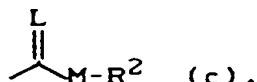
n für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,

G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen

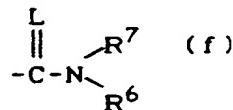
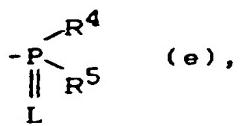
50

-CO-R¹ (b),

55



-SO₂-R³ (d),



oder E (g)

15

steht,

in welchen

E

für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L und M

für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,

R¹

für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkythioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen sein kann, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, substituiertes Hetaryl, substituiertes Phenoxyalkyl oder substituiertes Hetaryloxyalkyl steht und

R²

für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R³, R⁴ und R⁵

unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylothio, Alkenylthio, Alkinylthio, Cycloalkylthio

R⁶ und R⁷

und für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen, unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen,

oder

R⁶ und R⁷

zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen Alkylenrest stehen.

2. 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1), in welcher

A und B

gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylothio-C₁-C₈-alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl stehen, wobei als Phenylsubstituenten die für R³, R⁴ und R⁵ aufgeführten Phenylsubstituenten infrage kommen oder

A und B

gemeinsam für den bivalenten Rest eines gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituierten mono-, bi-, tri-oder polycyclischen Systems stehen, wobei als Substituenten infrage kommen: Halogen, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl,

X

für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy steht,

Y

für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkyl steht,

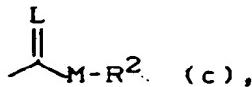
Z

für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy steht,

n

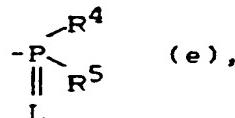
für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht, G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen

-CO-R¹ (b),



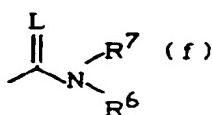
5

-SO₂-R³ (d),



10

15



20

oder E (g)

steht,

25

E
L und M
R¹

für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht.

für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,

für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl oder Cycloalkyl mit 3 bis 8 Ringatomen, das durch Sauerstoff-und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl,

35

für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-genalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl-C₁-C₆-alkyl steht,

10

für gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Hetaryl steht,

15

B2

für gegebenenfalls durch Halogen, Amino und C₁-C₆-Alkyl-substituiertes Hetaryloxy-C₁-C₆-alkyl steht,

R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl steht,

50

\mathbb{R}^3 , \mathbb{R}^4 und \mathbb{R}^5

für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl-substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈)-alkylamino, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-

55 Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiert.

EP 0 508 126 A1

iertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₂₀-Alkoxy-C₁-C₂₀-alkyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Halogenalkyl oder C₁-C₂₀-Alkoxy substituiertes Benzyl steht

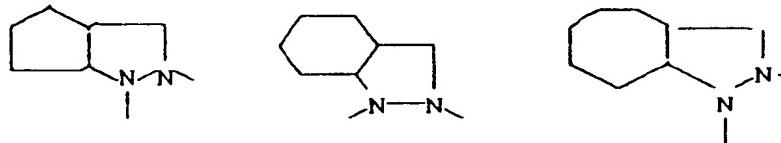
5

oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen C₂-C₆-Alkylenring stehen.

10

3. 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxopyrazolin-Derivate der Formel (1) gemäß Anspruch 1) in welcher
A und B gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff
C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₂-C₆-Alkynyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl stehen, wobei als Phenylsubstituenten die für R³, R⁴ und R⁵ aufgeführten Phenylsubstituenten infrage kommen oder
A und B zusammen mit den beiden Stickstoffatomen des Pyrazolinrings für eine gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituierte Gruppierung der nachfolgend aufgeführten Formeln 1 bis 16 stehen

20



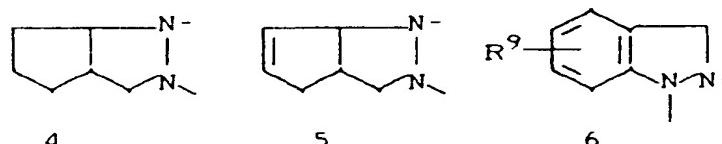
25

1

2

3

30



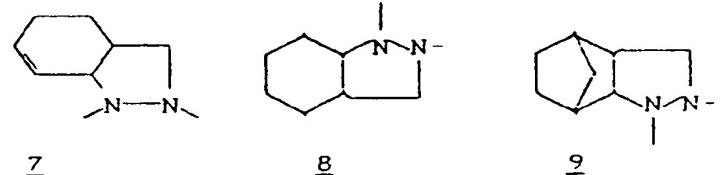
35

4

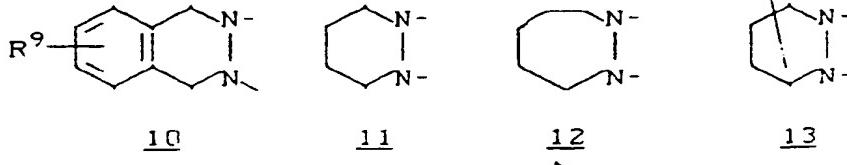
5

6

40



45



50

10

11

12

13

55

14

15

16

wobei als Substituenten Halogen, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes

EP 0 508 126 A1

C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₁₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl oder gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl infrage kommen und

5 R⁹ für Halogen oder gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy steht,

X für C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy steht,

Y für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl steht,

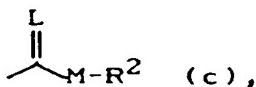
Z für C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy steht,

10 n für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,

G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen

-CO-R¹ (b),

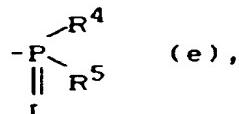
15



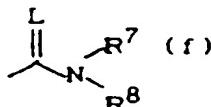
20

-SO₂-R³ (d),

25



30



35

oder E (g) steht,

in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L und M jeweils für Sauerstoff und/oder Schwefel

40

R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₁₆-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Cycloalkyl mit 3 bis 7 Ringatomen, das durch 1-2 Sauerstoff-und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,

45

für gegebenenfalls durch Halogen-, Nitro-, C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₃-Halogenalkyl-, C₁-C₃-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl,

50

für gegebenenfalls durch Halogen-, C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₄-Alkoxy-, C₁-C₃-Halogenalkyl-, C₁-C₃-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl-C₁-C₄-alkyl steht,

55

für gegebenenfalls durch Halogen- und C₁-C₆-Alkyl-substituiertes Hetaryl steht,

für gegebenenfalls durch Halogen- und C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Phenoxy-C₁-C₅-alkyl steht,

für gegebenenfalls durch Halogen, Amino und C₁-C₄-Alkyl-substituiertes Hetaryloxy-C₁-C₅-alkyl steht,

EP 0 508 126 A1

50 R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₁₆-Alkyl, C₂-C₁₆-Alkenyl, C₁-C₁₆-Alk-oxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₆-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl steht,

5 R³, R⁴ und R⁵ für gegebenenfalls durch Halogen-, Nitro-, C₁-C₄-Alkyl-, C₁-C₃-Alkoxy-, C₁-C₃-Halogenalkyl-substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆)-alkylamino, C₁-C₆-Alkylothio, C₃-C₄-Alkenylthio, C₂-C₄-Alkinylthio, C₃-C₆-Cycloalkylthio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, C₁-C₃-Halogenalkoxy, C₁-C₃-Alkylothio, C₁-C₃-Halogenalkylthio, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₂₀-Alkoxy-C₁-C₂₀-alkyl,
für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Halogenalkyl, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₅-Alkyl, C₁-C₅-Halogenalkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiertes Benzyl steht.

4. 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1), in welcher
gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff
5 A und B C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylothio-C₁-C₄-alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschiedenen substituiertes Phenyl stehen, wobei als Phenylsubstituenten die für R³, R⁴ und R⁵ aufgeführten Phenylsubstituenten infrage kommen oder
20 A und B zusammen mit den beiden Stickstoffatomen des Pyrazolinrings für eine gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschiedenen substituierte Gruppierung der nachfolgend aufgeführten Formeln 1 bis 16 stehen

30

35

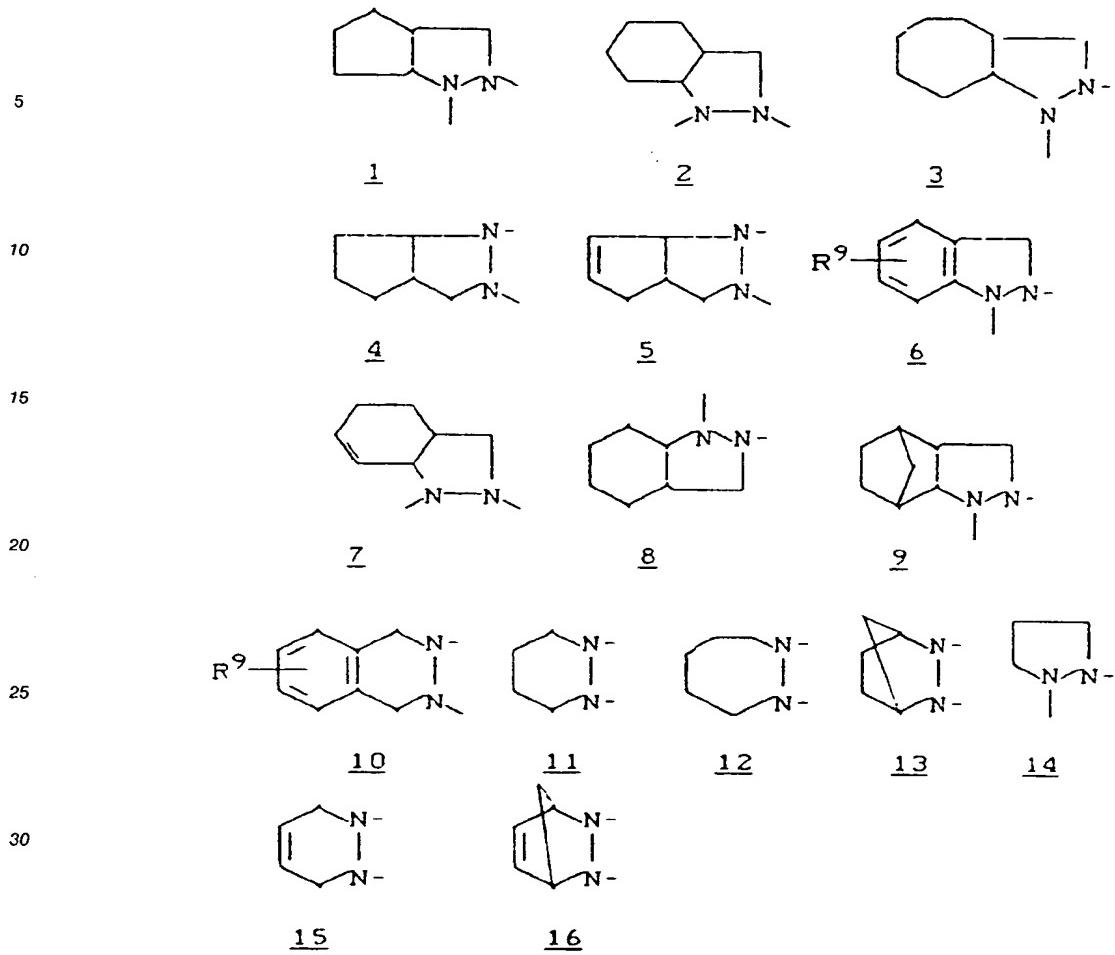
40

45

50

55

EP 0 508 126 A1



wobei als Substituenten Halogen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl infrage kommen und

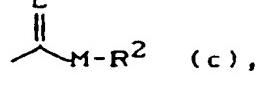
R⁹ für Fluor, Chlor oder gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy steht,

X für Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy und Ethoxy steht,
Y für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert-Butyl, Fluor,

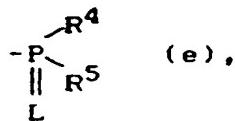
Z Chlor, Brom, Methoxy, Ethoxy und Trifluormethyl steht,
für Methyl, Ethyl, i-Propyl, Butyl, i-Butyl, tert-Butyl, Fluor, Chlor, Brom, Methoxy

n für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,
für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,
für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,

G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen -CO-R¹ (b),

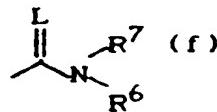


-SO₂-R³ (d),



5

oder



10

oder E (g)

steht,

in welchen

für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,

für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₄-alkyl oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Ringatomen, das durch 1 bis 2 Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Nitro-substituiertes Phenyl steht,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy-substituiertes Phenyl-C₁-C₃-alkyl steht,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl-substituiertes Pyridyl, Pyrimidyl, Thiazolyl und Pyrazolyl steht,

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl-substituiertes Phenoxy-C₁-C₄-alkyl steht,

40

R²

für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Amino, Methyl-, Ethyl, substituiertes Pyridyloxy-C₁-C₄-alkyl, Pyrimidyloxy-C₁-C₄-alkyl und Thiazolyloxy-C₁-C₄-alkyl steht,

für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₄-Alkyl, C₂-C₁₄-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, C₁-C₄-Polyalkoxy-C₂-C₆-alkyl steht,

45

R³, R⁴ und R⁵

oder für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Nitro, Methyl, Ethyl, Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Trifluormethyl substituiertes Phenyl oder Benzyl steht.

unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylamino, Di-(C₁-C₄)-alkylamino, C₁-C₄-Alkylthio, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₂-Alkoxy, C₁-C₄-Fluoralkoxy, C₁-C₂-Chloralkoxy, C₁-C₂-Alkylthio, C₁-C₂-Fluoralkylthio, C₁-C₂-Chloralkylthio, C₁-C₃-Alkyl, C₁-C₃-Halogenalkyl ubstituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen.

七

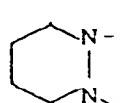
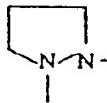
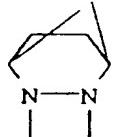
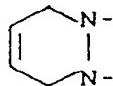
B⁶ und B⁷

unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₁₀-Alkoxy-C₁-C₁₀-alkyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₂₀-Halogenalkyl, C₁-C₂₀-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Benzyl steht.

5. 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I) gemäß Anspruch 1), in welcher
 A und B gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für C₁-C₄-Alkyl, C₂-C₄-Alkenyl, C₂-C₄-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschiedenen substituiertes Phenyl stehen, wobei als Phenylsubstituenten die für R³, R⁴ und R⁵ aufgeführten Phenylsubstituenten infrage kommen oder
 A und B zusammen mit den beiden Stickstoffatomen des Pyrazolinringes für eine gegebenenfalls einfach bis dreifach, gleich oder verschieden substituierte Gruppierung der nachfolgend aufgeführten Formeln 1', 2', 3' oder 4' stehen

10

15

1'2'3'4'

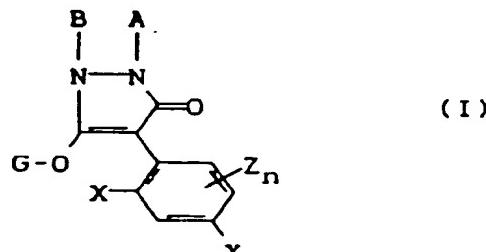
20

wobei als Substituenten Halogen, gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl und C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl infrage kommen und X, Y, Z, n und G die in Anspruch 4) angegebene Bedeutung haben.

25

6. Verfahren zur Herstellung von 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivaten der Formel (I)

30



35

in welcher

40

A und B gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, Cycloalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl stehen oder

45

A und B gemeinsam für den bivalenten Rest eines gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls substituierten mono-, bi-, tri-oder polycyclischen Systems stehen, für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,

X für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy oder Halogenalkyl steht,

Y für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,

Z für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,

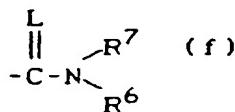
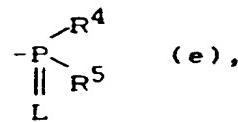
n für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen -CO-R¹ (b),

50



55

-SO₂-R³ (d),



15 oder E (g)

steht,

in welchen

20 E

für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L und M

für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,

R¹

für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkythioalkyl, Polvalkoxyalkyl oder Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen sein kann, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, substituiertes Hetaryl, substituiertes Phenoxyalkyl oder substituiertes Hetaryloxyalkyl steht und

25 R²

für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

R³, R⁴ und R⁵

unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio, Alkinylthio, Cycloalkylthio

30

R⁶ und R⁷

und für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen, unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen,

oder

35

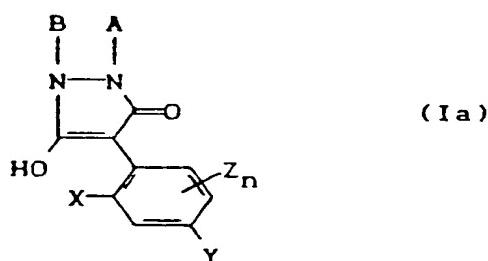
R⁶ und R⁷

zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen Alkylenrest stehen,

dadurch gekennzeichnet,

(A) daß man zum Erhalt von 3-Hydroxy-4-aryl-S-oxopyrazolinen der Formel (Ia)

40



45

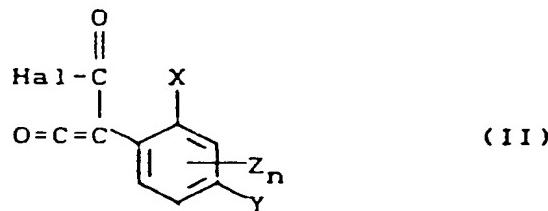
50 in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

(α) Halogencarbonylketene der Formel (II)

55

5

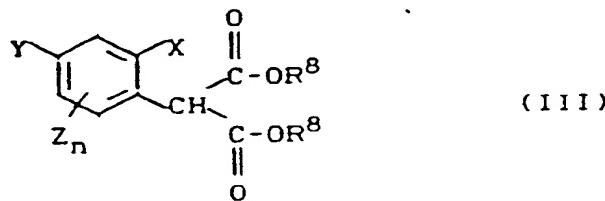


10

in welcher
 $\text{X}, \text{Y}, \text{Z}$ und n die oben angegebene Bedeutung haben und
 Hal für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom steht,
oder
 (β) Malonsäurederivate der Formel (III)

15

20



25

in welcher
 $\text{X}, \text{Y}, \text{Z}$ und n die oben angegebene Bedeutung haben und
 R^8 für Alkyl steht,
mit Hydrazinen der Formel (IV)

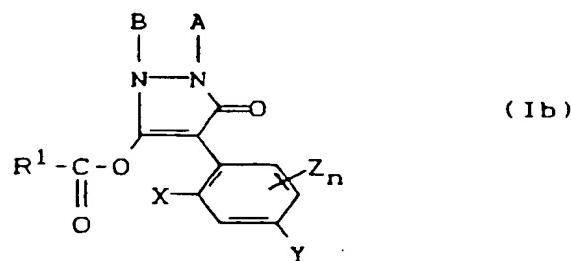
30

A-NH-NH-B (IV)

35

in welcher
 A und B die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer
Base umsetzt;
oder
(B) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ib)

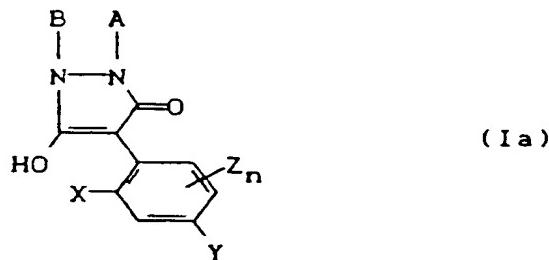
40



45

$\text{A}, \text{B}, \text{X}, \text{Y}, \text{Z}, \text{R}^1$ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
Verbindungen der Formel (Ia),

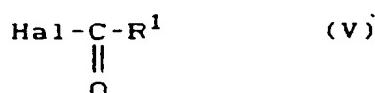
55



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
α) mit Säurehalogeniden der allgemeinen Formel (V)

15



20

in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht,

25 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

oder

β) mit Carbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel (VI)

30



in welcher

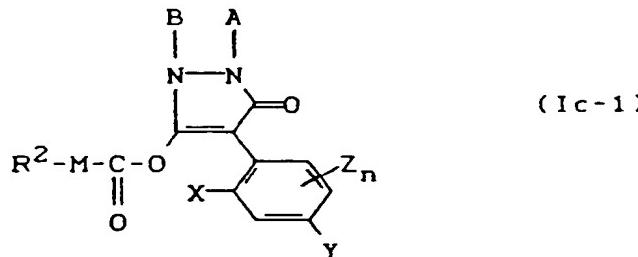
R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

35 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels,
umsetzt;

oder

40 (C) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ic-1)

45



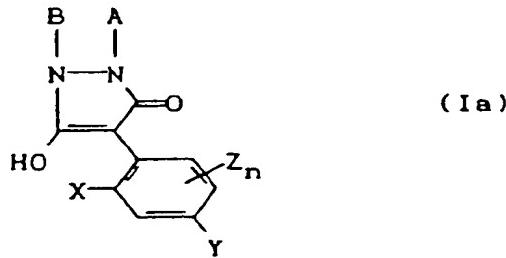
in welcher

A, B, X, Y, Z, R² und n die oben angegebene Bedeutung haben,
und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

Verbindungen der Formel (Ia)

EP 0 508 126 A1



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethiolester der allgemeinen Formel (VII)

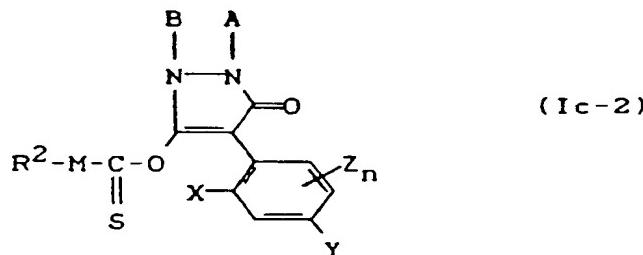
15 R²-M-CO-Cl (VII)

in welcher

R² und M die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

20 oder

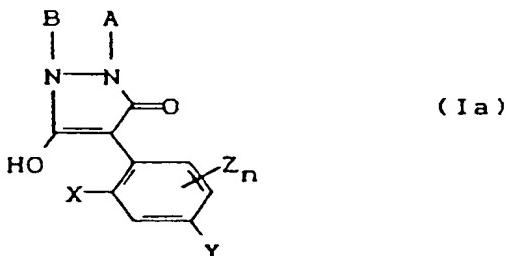
(D) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ic-2)



35 in welcher

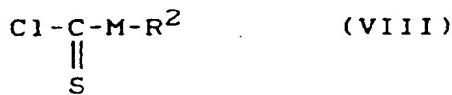
A, B, R², X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
und

40 M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher

55 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
a) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der allgemeinen Formel (VIII)



5

in welcher
 M und R² die oben angegebene Bedeutung haben,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
 10 Säurebindermittels umsetzt,

oder

β) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Alkyhalogeniden der allgemeinen Formel (IX)

15

R²-Hal (IX)

in welcher

R² die oben angegebene Bedeutung hat
und

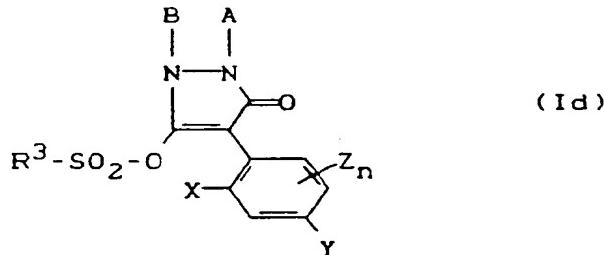
20

Hal für Chlor, Brom, Iod steht,
umsetzt;

oder

(E) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Id)

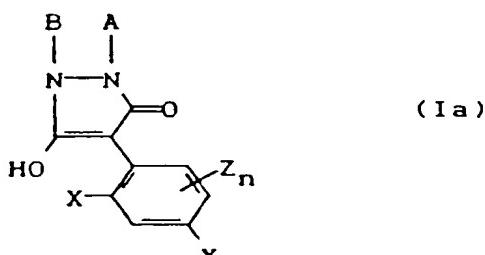
25



30

in welcher
 A, B, X, Y, Z, R³ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 Verbindungen der Formel (Ia)

40



50

in welcher
 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 mit Sulfonsäurechloriden der allgemeinen Formel (X)

55

R³-SO₂-Cl (X)

in welcher

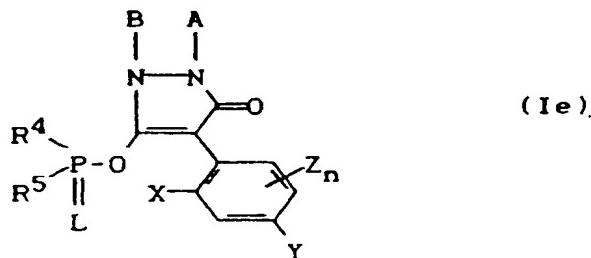
R^3 die oben angegebene Bedeutung hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels,

5 umsetzt;

oder

(F) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ie)

10

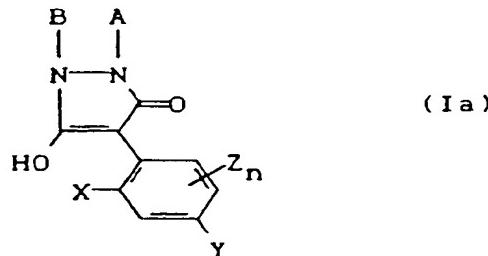


15

in welcher

A, B, L, X, Y, Z, R^4 , R^5 und n die oben angegebene Bedeutung haben,
3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazoline der Formel (Ia)

25

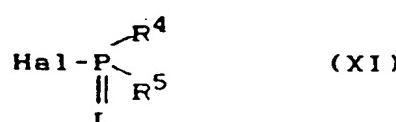


30

in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (XI)

40



45

in welcher

L, R^4 und R^5 die oben angegebene Bedeutung haben
und

50

Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht,

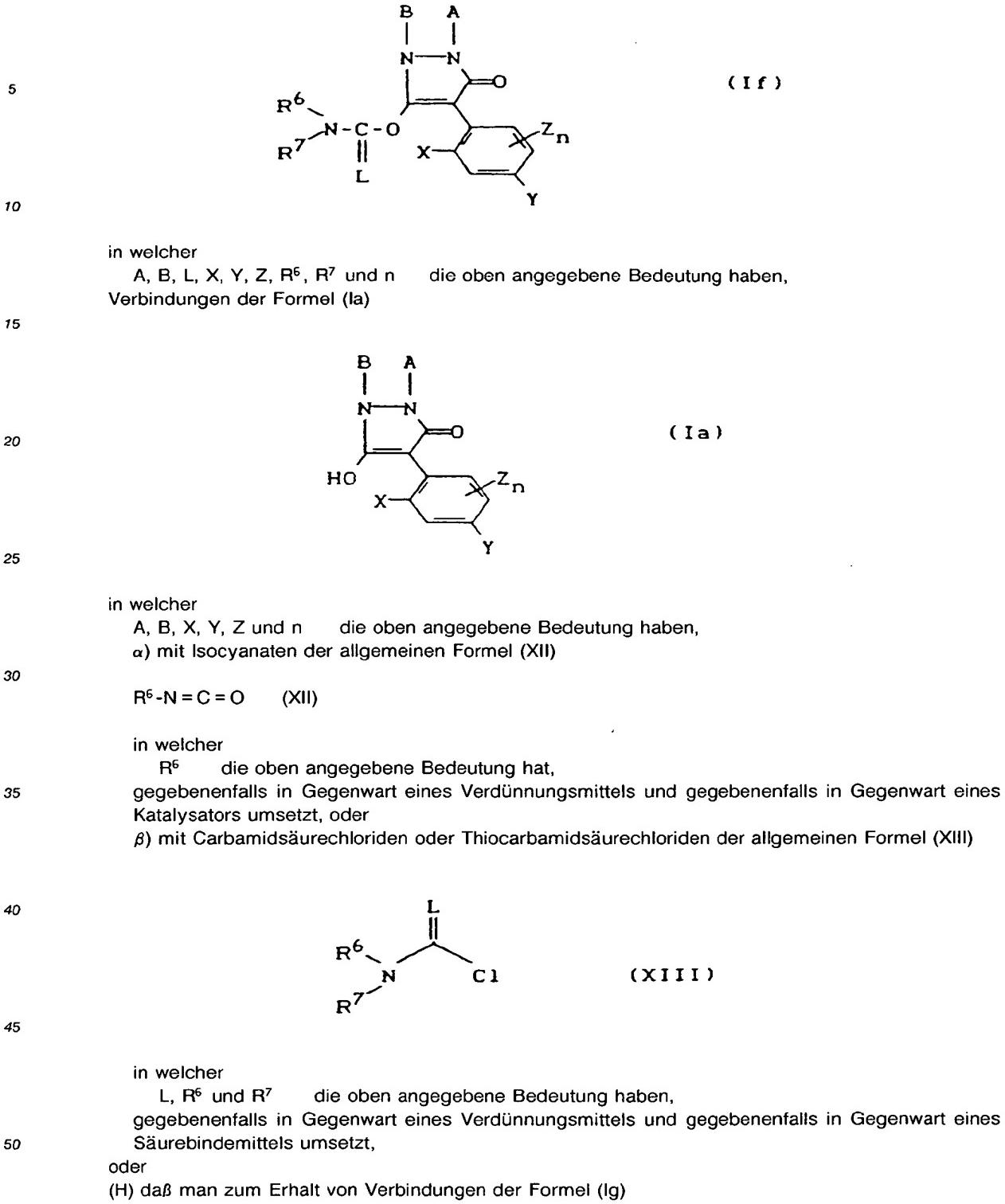
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt;

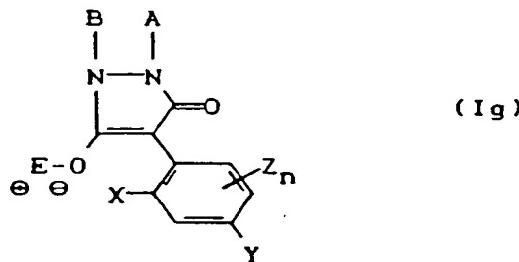
oder

(G) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (If)

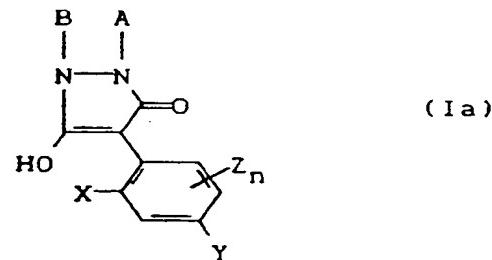
55

EP 0 508 126 A1



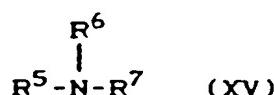


in welcher
A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
und
15 E für ein Metallionäquivalent oder für ein Ammoniumion steht,
Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher
30 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Metallhydroxiden oder Aminen der allgemeinen Formeln (XIV) und (XV)

Me₆OH_t (XIV)

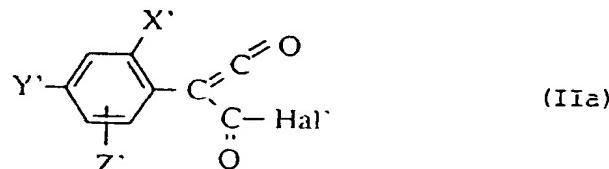


40 in welchen
Me für ein- oder zweiwertige Metallionen,
s und t für die Zahl 1 und 2 und
45 R⁵, R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff und Alkyl
stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

7. Schädlingsbekämpfungsmittel gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivat der Formel (I).
- 50 8. Verfahren zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I) auf tierische Schädlinge und/oder deren Lebensraum einwirken läßt.
- 55 9. Verwendung von substituierten 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivaten der Formel (I) zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen.

10. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.
- 5 11. Herbizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivat der Formel (I).
12. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I) auf Unkräuter und/oder deren Lebensraum einwirken läßt.
- 10 13. Verwendung von 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivaten der Formel (I) zur Bekämpfung von Unkräutern.
14. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.
- 15 15. Halogencarbonylketene der Formel (IIa)



in welcher

Hal' für Halogen steht

X' für C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder Trifluoromethyl steht

30 Y' für Wasserstoff C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder Trifluoromethyl steht

und

Z' für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder Trifluormethyl steht,
mit der Maßgabe, daß Z' nicht für Wasserstoff steht, wenn Y' für Wasserstoff steht.

- 35 16. Halogencarbonylketene der Formel (IIa) gemäß Anspruch 15

in welcher

Hal' für Brom oder Chlor steht

X' für Methyl, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl steht,

40 Y' für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, tert.-Butyl, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluoromethyl steht

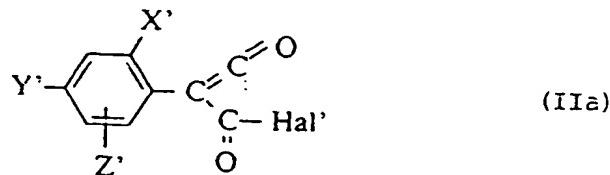
und

Z' für Wasserstoff, Methyl, Fluor, Chlor, Brom oder Trifluormethyl steht,
mit der Maßgabe, daß Z' nicht für Wasserstoff steht, wenn Y' Wasserstoff bedeutet.

- 45 17. Halogencarbonylketene der Formel (IIa) gemäß Anspruch 15, in welcher entweder

50 X', Y' und Z' jeweils für Methyl stehen oder X' und Y' für Chlor stehen und gleichzeitig Z' Wasserstoff bedeutet.

18. Verfahren zur Herstellung von Halogencarbonylketenen der Formel (IIa)



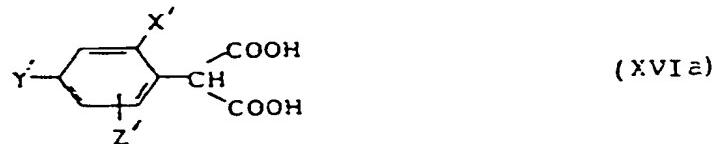
in welcher

- 10 Hal' für Halogen steht
 X' für C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder Trifluoromethyl steht
 Y' für Wasserstoff, C₁-C₄-Aryl, Halogen oder Trifluoromethyl steht
 und
 15 Z' für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder Trifluoromethyl steht,
 mit der Maßgabe, daß Z' nicht für Wasserstoff steht, wenn Y' für Wasserstoff steht,

dadurch gekennzeichnet,

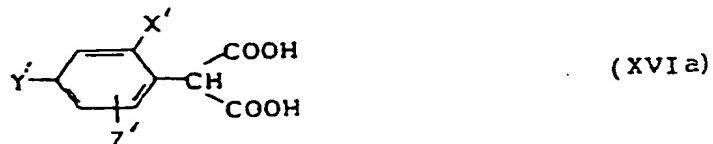
daß man

20 Arylmalonsäuren der Formel (XVIa)



30 in welcher X', Y' und Z' die oben angegebene Bedeutung haben, mit Säurehalogeniden gegebenenfalls in Gegenwart von Katalysatoren umgesetzt.

19. Arylmalonsäuren der Formel (XVIa)



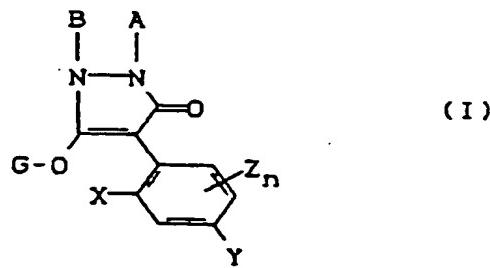
40

in welcher

X', Y' und Z' die im Anspruch 15 angegebene Bedeutung haben.

45 **Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat : ES**

1. Verfahren zur Herstellung von 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivaten der Formel (I)



EP 0 508 126 A1

in welcher
A und B gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff,
Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylothioalkyl, Cycloalkyl oder gegebenenfalls
substituiertes Aryl stehen oder

5 A und B gemeinsam für den bivalenten Rest eines gesättigten oder ungesättigten und
gegebenenfalls substituierten mono-, bi-, tri-oder polycyclischen Systems stehen,
für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,
10 X für Wasserstoff, Alkyl, Halogen, Alkoxy oder Halogenalkyl steht,
Y für Alkyl, Halogen oder Alkoxy steht,
Z für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,
n für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen

G -CO-R¹ (b),



20 -SO₂-R³ (d),



35 oder E (g)

steht,

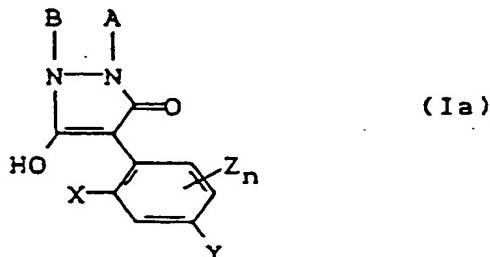
40 E in welchen
L und M für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
R¹ für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,
für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylothioalkyl, Polyalkoxyalkyl oder Cycloalkyl, das durch Heteroatome unterbrochen sein kann, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes Phenylalkyl, substituiertes Hetaryl, substituiertes Phenoxyalkyl oder substituiertes Hetaryloxyalkyl steht und

45 R² für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Polyalkoxyalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylothio, Alkenylthio, Alkinylthio, Cycloalkylthio und für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

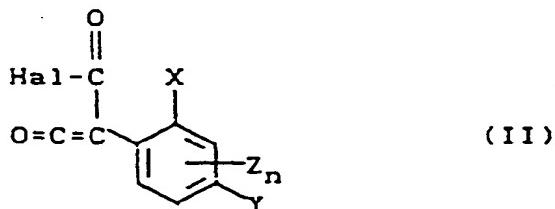
50 R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für gegebenenfalls substituiertes Phenyl, für gegebenenfalls substituiertes Benzyl stehen,

55 oder R⁶ und R⁷ zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen Alkylenrest stehen,
dadurch gekennzeichnet,

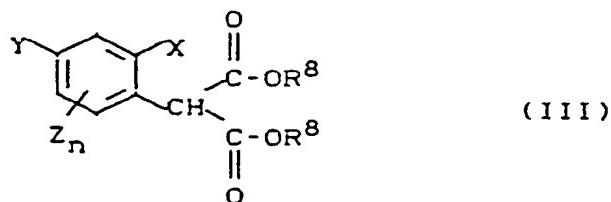
(A) daß man zum Erhalt von 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolinens der Formel (Ia)



in welcher
15 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 (α) Halogencarbonylketene der Formel (II)



in welcher
30 X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben
 und
 Hal für Halogen, insbesondere Chlor oder Brom steht,
oder
 (β) Malonsäurederivate der Formel (III)

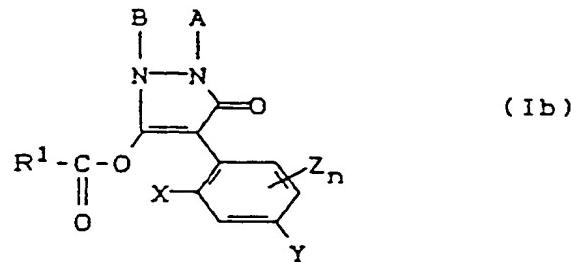


in welcher
45 X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben und
 R8 für Alkyl steht,
mit Hydrazinen der Formel (IV)

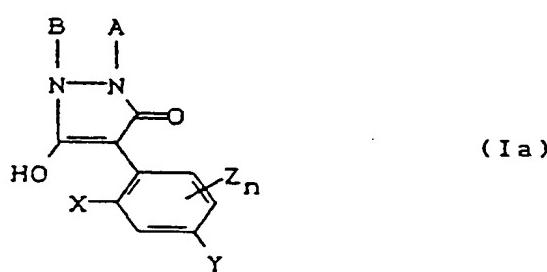
A-NH-NH-B (IV)

50 in welcher
 A und B die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer
Base umsetzt;
oder
55 (B) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ib)

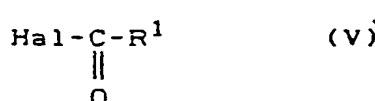
EP 0 508 126 A1



A, B, X, Y, Z, R¹ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
Verbindungen der Formel (Ia),



25 in welcher
A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
a) mit Säurehalogeniden der allgemeinen Formel (V)



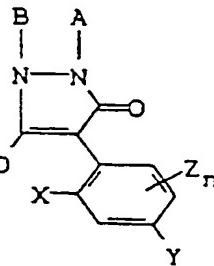
35 in welcher
R¹ die oben angegebene Bedeutung hat
und
Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht,
40 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels umsetzt

45 oder
β) mit Carbonsäureanhydriden der allgemeinen Formel (VI)



in welcher
R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels,
umsetzt;

oder
55 (C) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ic-1)



(Ic-1)

5

10

in welcher

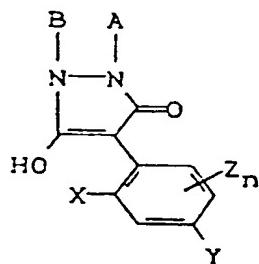
A, B, X, Y, Z, R² und n die oben angegebene Bedeutung haben,

und

15

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

Verbindungen der Formel (la)



(Ia)

20

25

in welcher

30

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

mit Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäurethioester der allgemeinen Formel (VII)

R²-M-CO-Cl (VII)

35

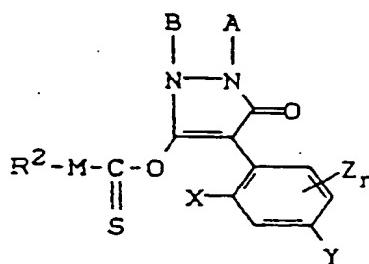
in welcher

R² und M die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindermittels umsetzt;

40

oder

(D) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ic-2)



(Ic-2)

45

50

in welcher

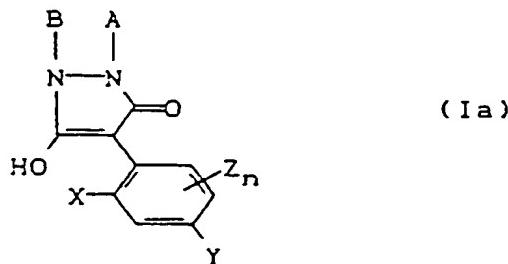
55

A, B, R², X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

Verbindungen der Formel (la)



in welcher

A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,

15 α) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der allgemeinen Formel (VIII)



in welcher

M und R² die oben angegebene Bedeutung haben,

25 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindermittels umsetzt,

oder

β) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Alkylhalogeniden der allgemeinen Formel (IX)

30 R²-Hal (IX)

in welcher

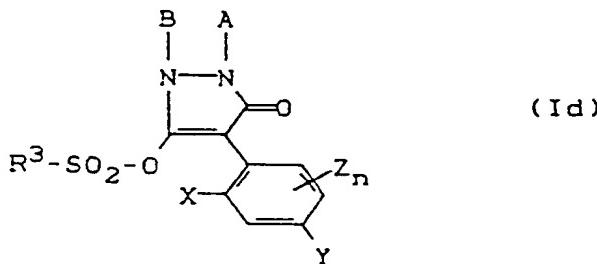
R² die oben angegebene Bedeutung hat

und

35 Hal für Chlor, Brom, Iod steht,
umsetzt;

oder

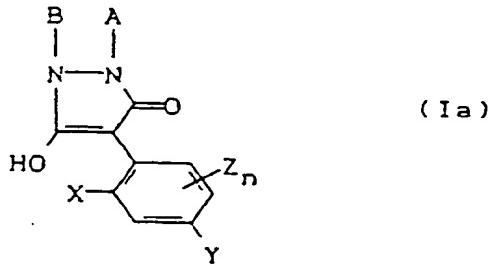
40 (E) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Id)



in welcher

A, B, X, Y, Z, R³ und n die oben angegebene Bedeutung haben,

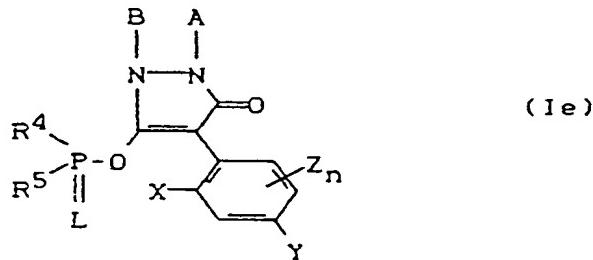
55 Verbindungen der Formel (Ia)



in welcher

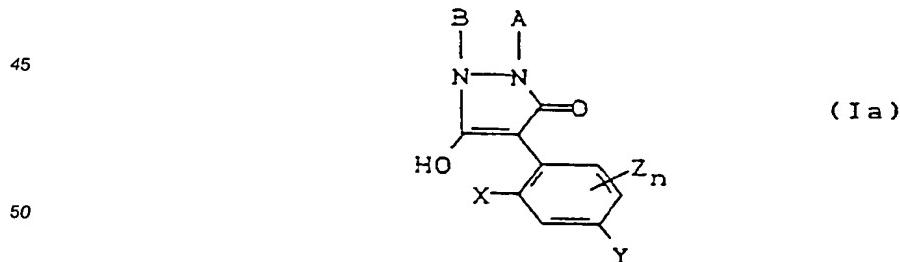
A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Sulfonsäurechloriden der allgemeinen Formel (X)

- 15 R³-SO₂-Cl (X)
- 20 in welcher R³ die oben angegebene Bedeutung hat,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels,
- umsetzt;
- 25 oder
(F) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ie)



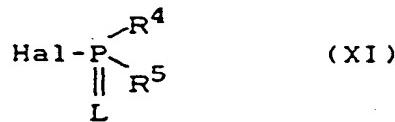
in welcher

40 A, B, L, X, Y, Z, R⁴, R⁵ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazoline der Formel (Ia)

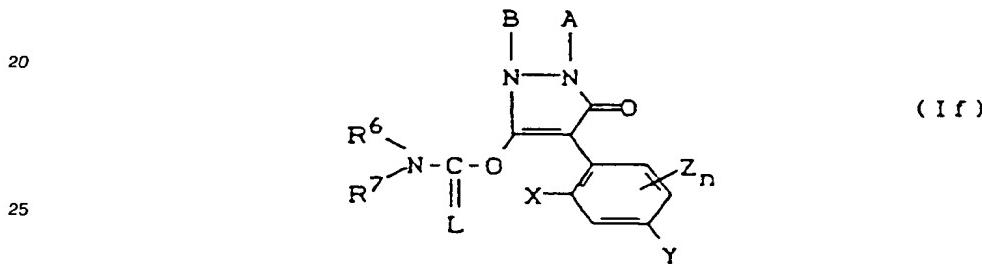


in welcher

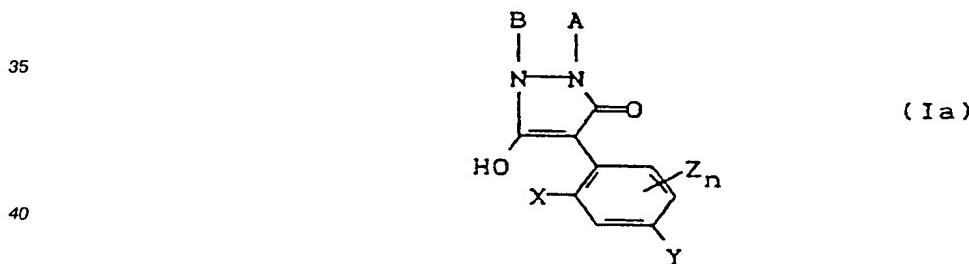
55 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel (XI)



in welcher
 10 L, R⁴ und R⁵ die oben angegebene Bedeutung haben
 und
 Hal für Halogen, insbesondere Chlor und Brom steht,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
 Säurebindemittels umsetzt;
 15 oder
 (G) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (If)



in welcher
 30 A, B, L, X, Y, Z, R⁶, R⁷ und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 Verbindungen der Formel (Ia)

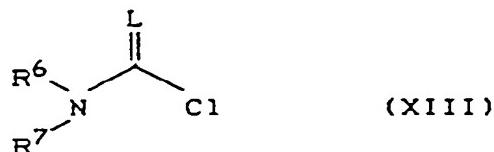


in welcher
 45 A, B, X, Y, Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
 a) mit Isocyanaten der allgemeinen Formel (XII)

$$\text{R}^6-\text{N}=\text{C}=\text{O} \quad (\text{XII})$$

 50 in welcher
 R⁶ die oben angegebene Bedeutung hat,
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
 Katalysators umsetzt,
 oder
 55 b) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der allgemeinen Formel (XIII)

5



10 in welcher

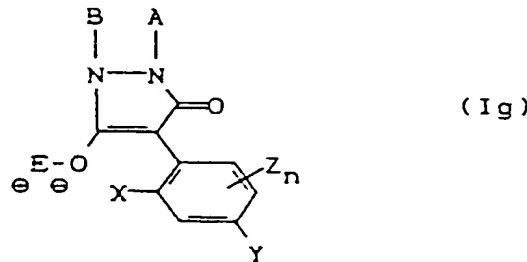
L , R^6 und R^7 die oben angegebene Bedeutung haben,
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines
Säurebindemittels umsetzt,

oder

(H) daß man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (Ig)

15

20



25

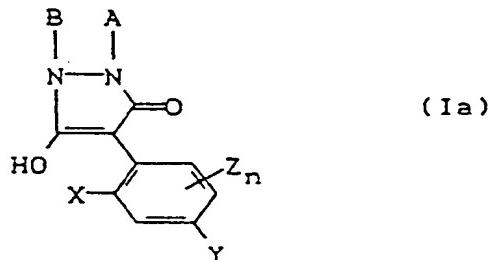
in welcher

A , B , X , Y , Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
und

30 E für ein Metallionäquivalent oder für ein Ammoniumion steht,
Verbindungen der Formel (Ia)

35

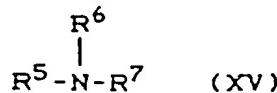
40



45 in welcher

45 A , B , X , Y , Z und n die oben angegebene Bedeutung haben,
mit Metallhydroxiden oder Aminen der allgemeinen Formeln (XIV) und (XV)

50

 Me_sOH_t (XIV)

55

in welchen

Me für ein- oder zweiwertige Metallionen,
 s und t für die Zahl 1 und 2 und

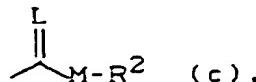
EP 0 508 126 A1

R^5 , R^6 und R^7 unabhängig voneinander für Wasserstoff und Alkyl stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

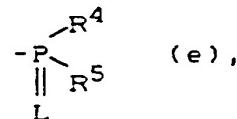
- 5 2. Verfahren gemäß Anspruch 1 zum Erhalt von 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivaten der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher
- A und B gleich oder verschieden sind und unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₂-C₈-Alkinyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₁-C₈-alkyl, Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen oder für gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituiertes Phenyl stehen, wobei als Phenylsubstituenten die für R³, R und R⁵ aufgeführten Phenylsubstituenten infrage kommen oder
- 10 A und B gemeinsam für den bivalenten Rest eines gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls einfach oder mehrfach, gleich oder verschieden substituierten mono-, bi-, tri- oder polycyclischen Systems stehen, wobei als Substituenten infrage kommen: Halogen, gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkyloxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl, gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl substituiertes Phenyl oder Benzyl,
- 15 X für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy steht,
- 20 Y für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, Halogen, C₁-C₆-Alkoxy oder C₁-C₃-Halogenalkyl steht,
- Z für C₁-C₆-Alkyl, Halogen oder C₁-C₆-Alkoxy steht,
- n für eine Zahl 0, 1, 2 oder 3 steht,
- G für Wasserstoff (a) oder für die Gruppen
-CO-R¹ (b),

25

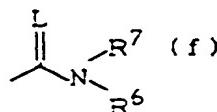


-SO₂-R³ (d),

35



40



45

oder E (g)

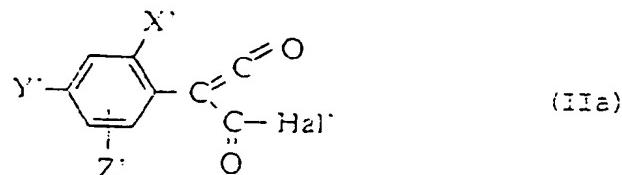
steht,

50 in welchen

- E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
- L und M für Sauerstoff und/oder Schwefel steht,
- R¹ für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Alkylthio-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl oder Cycloalkyl mit 3 bis 8 Ringatomen, das durch Sauerstoff- und/oder Schwefelatome unterbrochen sein kann, steht,
- 55 für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halo-

- genalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl,
 für gegebenenfalls durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy-substituiertes Phenyl-C₁-C₆-alkyl steht,
 5 für gegebenenfalls durch Halogen und/oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes Hetaryl steht,
 10 für gegebenenfalls durch Halogen und C₁-C₆-Alkyl-substituiertes Phenoxy-C₁-C₆-alkyl steht,
 für gegebenenfalls durch Halogen, Amino und C₁-C₆-Alkyl-substituiertes
 15 R² Hetaryloxy-C₁-C₆-alkyl steht,
 für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, C₁-C₈-Polyalkoxy-C₂-C₈-alkyl steht,
 für gegebenenfalls durch Halogen, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-
 20 R³, R⁴ und R⁵ Halogenalkyl-substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
 unabhängig voneinander für gegebenenfalls durch Halogen substituiertes C₁-C₈-
 Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈)-alkylamino, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-
 25 R⁶ und R⁷ C₅-Alkenylthio, C₂-C₅-Alkinylthio, C₃-C₇-Cycloalkylthio, für gegebenenfalls durch
 Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-
 C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phe-
 noxy oder Phenylthio stehen,
 unabhängig voneinander für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Halogen substitu-
 30 iertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₂₀-Alkoxy-C₁-C₂₀-alkyl,
 oder zusammen für einen gegebenenfalls durch Sauerstoff unterbrochenen C₂-C₆-
 Alkylenring stehen.
 35 3. Schadlingsbekämpfungsmittel gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 3-Hydroxy-4-
 aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivat der Formel (I).
 40 4. Verfahren zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, dadurch gekennzeichnet, daß man substituierte
 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I) auf tierische Schädlinge und/oder deren Le-
 bensraum einwirken läßt.
 45 5. Verwendung von substituierten 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivaten der Formel (I) zur Bekämp-
 fung von tierischen Schädlingen.
 6. Verfahren zur Herstellung von Schadlingsbekämpfungsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man
 50 substituierte 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder ober-
 flächenaktiven Mitteln vermischt.
 7. Herizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-
 pyrazolin-Derivat der Formel (I).
 55 8. Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-
 pyrazolin-Derivate der Formel (I) auf Unkräuter und/oder deren Lebensraum einwirken läßt.
 9. Verwendung von 3-Hydroxy-4-aryl-5-oxo-pyrazolin-Derivaten der Formel (I) zur Bekämpfung von Un-
 kräutern.
 10. Verfahren zur Herstellung von herbiziden Mitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man 3-Hydroxy-4-aryl-
 5-oxo-pyrazolin-Derivate der Formel (I) mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln vermischt.

11. Verfahren zur Herstellung von Halogencarbonylketenen der Formel (IIa)



10

in welcher

Hal' für Halogen steht

X' für C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder Trifluormethyl stehtY' für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder Trifluormethyl steht

15 und

Z' für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, Halogen oder Trifluormethyl steht,

mit der Maßgabe, daß Z' nicht für Wasserstoff steht, wenn Y' für Wasserstoff steht,

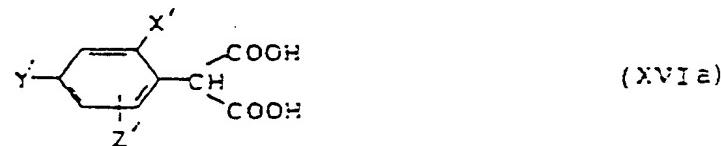
dadurch gekennzeichnet,

20

daß man

Arylmalonsäuren der Formel (XVIa)

25



30

in welcher X', Y' und Z' die oben angegebene Bedeutung haben, mit Säurehalogeniden gegebenfalls in Gegenwart von Katalysatoren umgesetzt.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER TEILRECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

der nach Regel 45 des Europäischen Patent-
übereinkommens für das weitere Verfahren als
europäischer Recherchenbericht gilt

EP 92 10 4044

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	US-A-3 149 115 (AMERICAN CYANAMID CO.) ---		C 07 D 231/32 A 01 N 43/56 C 07 D 487/04 C 07 D 487/08 C 07 C 59/88 C 07 C 57/34
A	THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Band 53, Nr. 13, 24. Juni 1988, Seiten 2889-2298, Easton, US; K.T. POTTS et al.: "Cross-conjugated and pseudo-cross-conjugated mesomeric betaines. 1. Synthesis and characterization" ---		
A	SYNTHESIS, Nr 2, 1. Februar 1990, Seiten 167-170, Stuttgart, DE; W. RIED et al.: "Synthese neuer 1,3-Oxazinone aus Cyanamiden und Chlorocarbonylketenen" ---	-/-	

RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.5)

C 07 D
A 01 N
C 07 C

UNVOLLSTÄNDIGE RECHERCHE

Nach Auffassung der Recherchenabteilung entspricht die vorliegende europäische Patentanmeldung den Vorschriften des Europäischen Patentübereinkommens so wenig, daß es nicht möglich ist, auf der Grundlage einiger Patentansprüche sinnvolle Ermittlungen über den Stand der Technik durchzuführen.

Vollständig recherchierte Patentansprüche: 15-19
Unvollständig recherchierte Patentansprüche: 1-14

Nicht recherchierte Patentansprüche:

Grund für die Beschränkung der Recherche:

Siehe Blatt -C-

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Präfer
DEN HAAG	29-06-1992	DE BUYSER I.A.F.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN		
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER TEILRECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 92 10 4044

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. CL.5)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.5)
A	JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY. CHEMICAL COMMUNICATION, Nr. 11, 1987, Seiten 840-842, Letchworth, GB; K.T. POTTS et al.: "Carbon-carbon bond formation by intramolecular 1,4-dipolar cycloaddition: heterocyclic betaines generated in situ from amides and N-substituted amides" ---		
A	MONATSHEFTE FÜR CHEMIE, Band 119, Nr. 6/7, Juni/Juli 1988, Seiten 727-737, Wien, AT; T. KAPPE et al.: "Nichtsteroide Entzündungshemmer, 4 [1] Umlagerungen von Heterocyclen, 11 [2] Ketenoide Umlagerung und Oxidation von 2-Pyronen zu 1,4-Naphthochinon-5-alkansäuren" ---		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 73. Nr. 3, 20. Juli 1970, Seite 290, Spalte 2, Zusammenfassung Nr. 13946v, Columbus, Ohio, US; V. VLASOV et al.: "Aromatic fluoro derivatives. XL. Effect of a pentafluorophenyl ring on the strength of CH-acids", & ZH. ORG. KHIM. 1970, 6(4), 758-67 * Zusammenfassung *		
D,A	JOURNAL OF HETEROCYCLIC CHEMISTRY, Band 25, Nr. 5, September-Oktober 1988, Seiten 1301-1305, Provo, US; G. ZVILICHOVSKY: "Crystal structure, dissociation and Zwitterion formation in 2,6-Diaryl-1(3)-oxo-3(1)-hydroxy-5(7)-im ino-7(5)-amino-1H,5H-(3H,7H)-pyrazolo[1, 2-alpha]pyrazoles" ---		
D,A	JOURNAL OF HETEROCYCLIC CHEMISTRY, Band 25, Nr. 5, September-Oktober 1988, Seiten 1307-1310, Provo, US; G. ZVILICHOVSKY et al.: "Acidity and alkylation of 4-phenyl-3,5-dihydroxypyrazole and its derivatives. C versus O and N alkylation" -----		



EP 92 10 4044 -C-

Die Abfassung der Ansprüche ist nicht klar und knapp zu fassen (Art.83-84,EPA) und enthält eine so grosse Zahl Verbindungen dass eine vollständige Recherche auf ökonomischer Grunde nicht möglich ist [Siehe Richtlinien für die Prüfung im Europaïschen Patentamt, Teil B, Kapittel III,2 (Umfang der Recherche)]. Geleitet durch den Sinn der Anfrage und die erfinderische Idee als offenbart in die Beschreibung der vorliegende Anfrage, ist die Recherche gegründet auf die Beispiele.